И. М. Вассерман

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ИЗ РАСТВОРОВ

Под редакцией
докт. хим. наук В. Б. Глушковой
и канд. хим. наук В. А. Кржижановской



Ленинград
«Химия»
Ленинградское отделение
1980

1

К 66.065.2

Вассерман И. М.

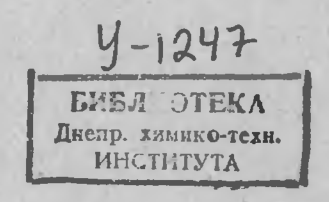
В19 Химическое осаждение из растворов. — Л.: Химия, 1980—208 с., ил.

В книге рассмотрены теоретические основы методов химического осаждения и описаны способы получения осадков малорастворимых неорганических веществ из растворов. Большое внимание уделено получению химических осадков с заранее заданными свойствами.

Книга предназначена для инженерно-технических и научных работников химической и гидрометаллургической промышленности, а также для аспирантов и студентов вузов.

208 стр., 66 рис., 39 табл., библиография 165 названий.

6П7.1



403—039 / 0(01)—80 39.80.2802010000

© Издательство «Химия», 1980

ПРЕДИСЛОВИЕ

В основу изложения материала положены кристаллохимический и генетический принципы. Первый из них позволяет устанавливать связь между структурой и физико-химическими свойствами осадков. Второй принцип дает возможность связывать физико-химические свойства осадков с условиями их образования, т. е. с их технологией.

С этой целью в монографии с позиций физики и химии твердого тела рассмотрены основные закономерности образования новой твердой фазы (кристаллических и аморфных осадков), а также особенности периодического и непрерывного процессов химического осаждения. Большое внимание уделено описанию непрерывного процесса осаждения с автоматическим регулированием параметров для получения осадков с заданными свойствами.

Можно полагать, что предлагаемая монография является первой попыткой совместно рассмотреть основные вопросы теории и практики получения химических осадков с заранее заданными свойствами и составом.

Автор выражает глубокую благодарность проф. Э. К. Келеру, акад. А. В. Николаеву, проф. М. Е. Позину и Ф. В. Рабинович, канд. хим. наук В. А. Кржижановской и канд. техн. наук Б. Д. Гуллеру за советы и помощь при подготовке монографии к изданию, докт. хим. наук В. Б. Глушковой за рецензирование и редактирование рукописи, проф. Ю. Д. Третьякову и докт. техн. наук Ю. М. Полежаеву за предоставление данных по новым процессам химического осаждения.

Все отзывы и пожелания будут приняты с благодарностью.

Автор

ВВЕДЕНИЕ

Развитие важнейших областей науки и техники предъявляет принципиально новые требования к большому числу неорганических веществ, производимых промышленностью для нужд народного хозяйства. Они должны обладать комплексом заранее заданных физико-химических свойств и определенной физической структурой.

В химической промышленности и цветной металлургии многие вещества получают методами химического осаждения в форме труднорастворимых осадков. Эти вещества используют в качестве исходных продуктов при приготовлении катализаторов, ферритов, сегнетоэлектриков, люминофоров, фото- и термосопротивлений, химических реактивов и др. Вещества в форме осадков часто являются промежуточными продуктами при получении цветных металлов гидрометаллургическим путем или же применяются в аналитической химии и для других целей.

Все процессы химического осаждения можно разделить по агрегатному состоянию среды, из которой происходит выделение твердой фазы, на два основных типа: химическое осаждение из раствора и химическое осаждение из газовой фазы. Из них наибольшее значение и распространение имеет первый тип, рассматриваемый в настоящей монографии. Второй тип, получивший применение за последние десятилетия в электронной технике, с достаточной полнотой освещен в книге [1].

Переходя к оценке современного состояния научного и технического уровня технологии химического осаждения из растворов, следует, в первую очередь, получить ответ на вопрос — может ли существующая технология обеспечить решение актуальной задачи получения химических осадков с заранее заданными физико-химическими свойствами и определенной физической структурой? Как показано далее, решение этой задачи возможно, хотя на пути ее осуществления имеются значительные трудности, усугубленные тем, что при широко распространенном практическом применении процессов химического осаждения они разбросаны по отдельным производствам в различных отраслях промышленности и не связаны между собой. Это крайне отрицательно сказывается на накоплении и обобщении физико-химических закономерностей процессов химического осаждения и инженерного опыта их применения.

Физико-химические явления при образовании химических осадков сложны, поэтому научное обоснование химического осаждения тормозится необходимостью комплексного изучения его с позиций физической химии растворов, физики и химии твердого тела. Видимо, по этой причине исследования посвящены, в основном, изучению частных вопросов химического осаждения, а процесс в целом изучается недостаточно.

До настоящего времени имеется сравнительно мало количественных данных, характеризующих физико-химические свойства осадков и их зависимость от технологических параметров процессов осаждения. На практике зачастую довольствуются технологическими данными и методическими описаниями рецептурного характера.

Химическое осаждение не нашло широкого освещения в литературе. Лишь некоторые физико-химические закономерности, представляющие интерес для химиков-аналитиков, отражены в курсах аналитической химии [2—5]. Поэтому до сих пор химическое осаждение не выделилось в самостоятельный типовой процесс, как это произошло с процессами кристаллизации, ректификации, сорбции и др.

Создалось положение, при котором исследователи, технологи не всегда могут понять и устранить причины получения нежелательных или просто плохих по своим технологическим или потребительским свойствам и структурным особенностям осадков, или не всегда могут правильно выбрать рациональный и прогрессивный технологический процесс получения осадка.

Большим препятствием для решения задачи получения осадков с заданными свойствами является исторически сложившееся преимущественное использование как в лабораториях, так и на заводах, первого по времени появления метода осаждения. При таком методе определенный объем раствора одного реагента приливают к раствору другого. Этот простой по исполнению метод является периодическим и характеризуется непрерывным изменением физико-химических условий протекания процесса и их нестабильностью в продолжении каждого цикла осаждения.

Несмотря на имеющиеся более прогрессивные методы осаждения, на практике все же применяют этот метод, хотя использование его ведет к ухудшению качества продукта или вызывает технологические трудности и снижает технико-экономические показатели производства.

Технологические свойства активного оксида алюминия, полученного периодическим методом, хуже свойств его, полученного непрерывным осаждением [6]. Например, длительность отмывки на фильтр-прессе осадка, полученного периодическим осаждением, 20 ч при расходе воды на промывку 200 м^3/т Al_2O_3, а осадка, полученного непрерывным осаждением, — 6—10 ч при расходе воды 120 м^3/т Al_2O_3. Активность катализатора, приготовленного из оксида алюминия периодического осаждения, на 26% ниже активности катализатора из осадка непрерывного осаждения.

В настоящее время химическое осаждение из растворов начинают применять в производствах многокомпонентных стекол, высокоогнеупорных материалов и др. [7—12].

Работами многих исследователей были установлены важные качественные и количественные зависимости, связывающие параметры процесса осаждения со свойствами осадка, и разработаны эффективные технологические приемы проведения химического осаждения.

Теоретические представления и экспериментальные данные об образовании новой твердой фазы, включая и ее образование при химическом осаждении, которые были даны в работах Гиббса, Веймарна, Габера и других, послужили основанием для формулирования обобщенного правила Веймарна — Габера, а также правила Н. А. Тананаева — Клячко об условиях образования осадков с желаемыми физическими свойствами.

В работах Николаева дан метод комплексного количественного изучения физических свойств осадков, имеющий важное значение для обоснованного выбора способа и условий их получения.

Физико-химический анализ систем осадок — раствор И. В. Тананаева обеспечивает возможность количественного изучения физико-химической стороны процессов химического осаждения несколькими независимыми методами.

Исследования совокупности процессов образования и старения осадков переменного состава послужили основанием автору данной книги для формулирования правила получения осадков с заданным химическим составом.

Технологические методы проведения химического осаждения, предложенные и разработанные Байером («выкрутка» осадка), Ганом (полунепрерывное осаждение), Фоггом и Гессом («гомогенное» осаждение), Спиро («наращивание» частиц), нашли применение в производстве различных продуктов.

Дальнейший прогресс будет зависеть как от систематизации накопленных научных данных и инженерного опыта, так и от углубленного изучения физической химии и технологии химического осаждения.

В предлагаемой монографии освещена имеющаяся к настоящему времени научная информация об образовании и старении осадков, зависимости их свойств, структуры и состава от условий осаждения. Особое внимание уделено взаимосвязи процессов образования и старения осадков, количественной оценке их свойств в зависимости от изменения параметров процессов осаждения, разработке и применению непрерывного процесса осаждения с автоматическим регулированием параметров.

При работе над книгой автор ставил цель — дать в руки исследователей и технологов приемы исследования способов получения осадков из растворов с заданными составом и свойствами. Насколько это удалось, судить читателям.

Глава 1

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ И СТАРЕНИЯ ОСАДКОВ

Для успеха в усовершенствовании существующих производств и в разработке новой технологии, отвечающей современному уровню техники, необходимо проводить возможно более полное исследование процессов образования и старения химических осадков и их физико-химических свойств. Эти задачи могут быть решены при использовании методов физико-химических исследований определения свойств и структуры осадков. Проведение необходимых исследований может быть облегчено применением поиска оптимальных условий протекания химического взаимодействия, например, по методу Бокса и Уилсона [36].

Физико-химические методы исследования включают:

1. Физико-химический анализ систем осадок — маточный раствор.
2. Комплексный метод количественного изучения свойств осадков.
3. Метод исследования хемостарения систем осадок — маточный раствор.
4. Выбор условий осаждения по анализу диаграмм «параметр — свойство».

Методы определения свойств и структуры твердых тел, используемые в физико-химических исследованиях, освещены в ряде книг и учебных руководств [5, 13—22].

В настоящее время в научных исследованиях все чаще используют приемы математической статистики при планировании необходимых экспериментов и поиске оптимальных режимов технологических процессов. Это во многих случаях позволяет экономить силы, время и средства, затрачиваемые на разработку новых или рационализацию существующих технологических процессов и производств.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА СИСТЕМ ОСАДОК—МАТОЧНЫЙ РАСТВОР

Исследования физико-химических процессов при образовании химических осадков, в частности основных солей и гидроксидов металлов, имеют важное значение. Они позволяют выяснить ход химического взаимодействия в системах, состав образующихся твердых фаз, поведение осадков в зависимости от изменений в соотношении реагирующих веществ и пр.

В большом числе опубликованных работ были освещены отдельные стороны процессов химического осаждения. Результаты этих исследований в ряде случаев противоречивы, что, на наш взгляд, объясняется применением широко распространенного периодического метода осаждения без учета того, что в этом методе физико-химические условия (значение pH, степень пересыщения раствора, соотношение реагирующих веществ и др.) изменяются в ходе процесса от начала к концу осаждения, что обусловливает их плохую воспроизводимость. Вследствие этого приобретает важное значение проведение параллельных исследований несколькими независимыми методами, что может обеспечить объективную оценку полученных экспериментальных данных.

Предложенный И. В. Тананаевым с сотрудниками [23, 24] физико-химический анализ систем осадок — раствор позволяет получить несколькими методами экспериментальные данные о механизме образования твердых фаз, о происходящих изменениях в их составе в процессе осаждения и пр.

Рассмотрим практику использования метода физико-химического анализа [24] на примере исследования системы $ZnSO_4$ — — NaOH —H_2O.

Проведенные некоторыми авторами исследования системы $ZnSO_4$ — NaOH — H_2O показали, что при взаимодействии компонентов системы образуются как гидроксид цинка, так и его основная соль. Полученные в этих исследованиях данные о составе основной соли оказались противоречивыми. Основная соль имеет состав $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2$, а по данным Пиккеринга (1907 г.) — $ZnSO_4 \cdot 4Zn(OH)_2$.

И. В. Тананаев и Мзаурешвили провели физико-химический анализ системы $ZnSO_4$ — NaOH — H_2O с применением нескольких независимых методов: растворимости, кондуктометрического, потенциометрического титрования, фотоколориметрического и измерения кажущихся объемов осадков. Подробно с методами указанных определений можно ознакомиться в работе [23]. Здесь мы рассмотрим лишь основные особенности перечисленных методов.

Метод растворимости

Сущность метода заключается в том, что при равновесии раствора и осадка состав образующегося осадка определяют по изменению состава раствора.

С этой целью в серии опытов проводят химическое осаждение в условиях, когда к постоянному количеству осаждаемого компонента при одинаковом объеме раствора приливают все возрастающее количество осадителя. По данным анализов маточных растворов, на содержание оставшихся непрореагировавшими компонентов системы строят диаграмму «начальный состав системы — состав маточных растворов». Затем определяют состав образовавшихся осадков.

В процессах осаждения, получаемых обменным взаимодействием водных растворов солей общего типа

$$MeA + Me_1A_1 \longrightarrow MeA_1\downarrow + Me_1A \quad (1.1)$$

исследователь должен рассматривать полную четырехкомпонентную систему. В этих случаях необходимо учитывать двоякое поведение осадка: с одной стороны, изменение его растворимости под влиянием всех солевых компонентов системы (см. гл. 3), а с другой, — изменение в составе осадка при взаимодействии с компонентами маточного раствора.

По мнению Маргулиса [25], название «метод растворимости» не выявляет характерных особенностей метода, так как состав осадка определяют по сути не из его растворимости, а по остаточному содержанию ионов в растворе, в зависимости от соотношения количеств осадителя и осаждаемого компонента. Поэтому он предложил именовать этот метод «методом остаточных концентраций по Тананаеву». К достоинствам метода относятся: простота выполнения, возможность судить о химизме процессов осаждения на основании полученных данных о фазовом составе осадка.

Результаты, полученные И. В. Тананаевым и Мзаурешвили при исследовании системы $ZnSO_4$ — NaOH — H_2O методом растворимости, представлены в табл. 1.1 и на рис. 1.1. Они свидетельствуют о том, что образование нормального гидроксида цинка идет в две стадии. На первой стадии получается основная соль состава $ZnSO_4 \cdot 4Zn(OH)_2$. Об этом свидетельствует соотношение количеств осадителя и осаждаемого компонента в исходной смеси $NaOH/ZnSO_4 = 1{,}6$. О неизменности состава осадка основной соли в период ее синтеза можно судить по постоянству соотношения OH^-/Zn^{2+} в осадке, представленному на линии осаждения на рис. 1.1, имеющей постоянный наклон.

Образование основной соли идет по суммарному уравнению:

$$5ZnSO_4 + 8NaOH \longrightarrow ZnSO_4 \cdot 4Zn(OH)_2\downarrow + 4Na_2SO_4 \quad (1.2)$$

На второй стадии, при дальнейшем прибавлении к раствору едкого натра, ход химического взаимодействия в системе ведет к переходу основной соли в нормальный гидроксид цинка по уравнению:

$$ZnSO_4 \cdot 4Zn(OH)_2 + 2NaOH \longrightarrow 5Zn(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4 \quad (1.3)$$

Процесс перехода носит гетерогенный характер с постепенным увеличением доли гидроксида цинка в осадке. Вследствие этого, при отношении осадителя NaOH к осаждаемому компоненту $ZnSO_4$ в исходной смеси, лежащему в интервале от 1,6 до 2,0, осадок является гетерофазным и состоит из смеси двух твердых фаз $ZnSO_4 \cdot 4Zn(OH)_2 + Zn(OH)_2$. При отношении $NaOH/ZnSO_4 = 2$ образование гидроксида цинка заканчивается. При дальнейшем

реагента в другой. Получаемые осадки компактны, хорошо фильтруются и сравнительно легко отмываются от водорастворимых примесей. Регулированием скорости образования в растворе ионов осадителя, как и выбором подходящего осадителя, можно подобрать условия, позволяющие решить нелегкую задачу фракционного разделения редкоземельных элементов.

Предложено много вариантов метода гомогенного осаждения. Все они, в основном, по характеру процесса осаждения являются периодическими и различаются получаемым продуктом и химизмом процесса. Различие химизма связано с протеканием гидролиза основного или вспомогательного соединения или с разложением промежуточно образованного комплексного соединения. Последнее направление получило свое развитие после открытия в 1945 г. Шварценбахом комплексонов, являющихся производными иминодиуксусной кислоты.

Рассмотрим кратко основные варианты метода гомогенного осаждения.

Гидролиз основного вещества в растворе. Способ декомпозиции алюминатных растворов или так называемой «выкрутки» был предложен А. Байером в 1889 г. для получения оксида алюминия. В этом процессе осаждение гидроксида алюминия происходит по принципу гомогенного осаждения за счет самопроизвольного распада алюминатных растворов при их продолжительном механическом перемешивании («выкрутке»). Гидролиз алюмината натрия протекает во всем объеме перемешиваемого раствора при его незначительном пересыщении.

Единого мнения о природе и механизме разложения алюминатных растворов до настоящего времени нет. По Пономареву [118], процесс разложения растворов состоит из следующих основных этапов: 1) гидролиз алюмината натрия с образованием в растворе золя гидроксида алюминия; 2) коагуляция золя в осадок под влиянием «затравки» гидроксида алюминия; 3) дегидратация гидроксида алюминия; 4) кристаллизация оксида алюминия.

Согласно Кузнецову [119], раствор алюмината натрия представляет собой ионный раствор с незначительным содержанием золя гидроксида алюминия. В нем содержатся комплексные анионы вида: $Al(OH)_4^-$, $Al(OH)_5^{2-}$ и $Al(OH)_6^{3-}$. Выпадение в осадок гидроксида алюминия из раствора алюмината натрия протекает ступенчато по обратимым реакциям. Конечной из этих реакций является реакция:

$$Al(OH)_4^- \rightleftarrows Al(OH)_3 + OH^- \tag{6.3}$$

Ионную природу алюминатных растворов признает Лайнер [115].

Гидролиз вспомогательного вещества в растворе. При гомогенном осаждении с применением реакции гидролиза вспомогательного вещества в растворе, осадки обычно получают в виде гидроксидов, основных солей или сульфидов.

Фоггом и Гессом в 1936 г. было предложено использовать в качестве вспомогательного гидролизующегося соединения мочевину $CO(NH_2)_2$ для фракционного осаждения р. з. э. Гидролитическое расщепление мочевины протекает по реакции:

$$CO(NH_2)_2 + 3H_2O \rightarrow 2NH_4OH + CO_2 \tag{6.4}$$

Процесс гидролиза ведут при 90—100 °С, так как будучи весьма слабым основанием, мочевина лишь в этих условиях гидролизуется с достаточной скоростью. Выделяющиеся ионы аммония повышают pH раствора и вызывают фракционное выпадение гидроксидов р. з. э. в виде компактного осадка, который легко оседает и без затруднений отмывается от водорастворимых примесей. Адсорбция и соосаждение примесей осадком в этих условиях происходят в минимальной степени.

Уиллард и Танг в 1937 г. показали целесообразность выделения в осадок не гидроксидов, а основных солей, так как их осадки более компактны. По данным Гордона (1952 г.), осадок основного сульфата олова (IV) компактнее осадка гидроксида более чем в 20 раз.

Для получения сульфидов с использованием гомогенного осаждения применяют в качестве вспомогательного соединения тиоацетамид (CH_3CSNH_2). Как показали Свифт, Батлер и Петерс [121, 122], гидролиз тиоацетамида в кислом растворе протекает по прямой реакции при 90 °С:

$$CH_3CSNH_2 + H_2O \rightarrow CH_3CONH_2 + H_2S \tag{6.5}$$

Разложение комплексного вещества в растворе. Для фракционного разделения р. з. э. был с успехом использован метод гомогенного осаждения с регулируемым разложением комплексных соединений в растворе.

Бек в 1949 г. использовал с этой целью образование комплексных соединений при растворении твердых оксалатов, фторидов р. з. э. в щелочном растворе нитрилотриуксусной кислоты (трилон А) . При последующем подкислении образовавшегося раствора происходит разложение комплексного соединения, с выпадением в осадок исходной труднорастворимой соли р. з. э. Разрушение комплексных соединений р. з. э. идет при различных значениях pH, что позволяет фракционированно провести их разделение путем ступенчатого осаждения.

Марш в 1950 г. использовал для разделения р. з. э. координационный заместитель для р. з. э. — этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТА, трилон В), которая образует растворимые

химического взаимодействия. На первом этапе образуется недиссоциированный AlF_3, а на втором этапе — труднорастворимая двойная соль состава $2KF \cdot AlF_3 \cdot H_2O$.

Гобель в 1949 г. применил обратное кондуктометрическое титрование для изучения системы $CuSO_4$ — NaOH — H_2O. Кривая титрования свидетельствует о наличии двух этапов в ходе химического взаимодействия в системе. На первом этапе образуется гидроксид меди по реакции:

$$2NaOH + CuSO_4 \longrightarrow Cu(OH)_{2\,тв} + Na_2SO_4 \qquad (1.4)$$

На втором этапе, при добавлении сульфата меди в систему, идет образование основной соли состава $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$ по реакции:

$$CuSO_4 + 3Cu(OH)_{2тв} \longrightarrow CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_{2тв} \qquad (1.5)$$

Метод потенциометрического титрования

Значение потенциометрии выходит за рамки применения ее в физико-химическом анализе систем.

Водородный показатель является главным параметром процесса химического осаждения, и варьирование его величины

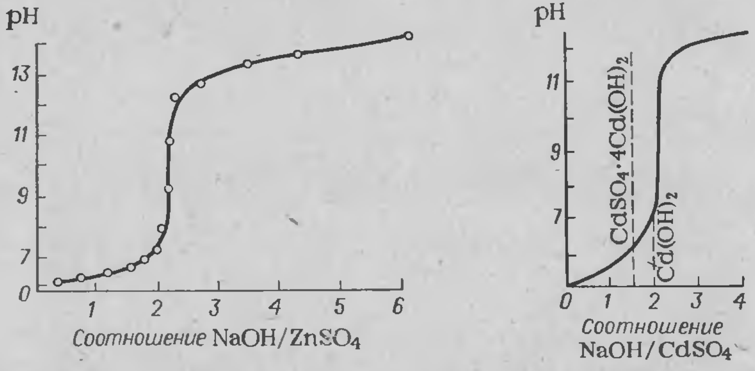


Рис. 1.4. Зависимость pH среды в системе $ZnSO_4$—NaOH—H_2O от мольного соотношения компонентов в исходной смеси.

Рис. 1.5. Зависимость pH среды в ходе химического взаимодействия в системе $CdSO_4$—NaOH—H_2O от мольного соотношения компонентов в исходной смеси.

сильно сказывается на физико-химических свойствах и составе осадков. Поэтому применению метода потенциометрии для исследования и регулирования процесса химического осаждения уделено достаточное внимание в ряде разделов настоящей книги.

Величина pH осаждения основных солей и гидроксидов металлов может быть определена экспериментально или рассчитана по уравнениям, приведенным, например, в работах [26—28] для осаждения Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+} из хлоридных и нитратных растворов.

На рис. 1.4 приведены данные И. В. Тананаева и Мзаурешвили [24] по изучению системы методом потенциометрии.

Здесь, как и в случае применения кондуктометрического метода, не удается наблюдать всех этапов химического взаимодействия в системе $ZnSO_4$ — NaOH — H_2O. Различие полученных данных в том, что потенциометрическая кривая не дает информации об этапе образования основной соли, а указывает лишь на синтез нормального гидроксида, тогда как кондуктометрический метод, свидетельствуя о наличии первого этапа, не отражает этапа образования нормального гидроксида.

В ряде других систем применение метода потенциометрического титрования позволяет с достаточной полнотой проследить химизм взаимодействия. Так, согласно данным И. В. Тананаева и Мзаурешвили [24], изменения pH в системе $CdSO_4$ — NaOH — H_2O указывают на образование основной соли состава $CdSO_4 \cdot 4Cd(OH)_2$ на первом этапе взаимодействия и на образовании $Cd(OH)_2$ на втором этапе (рис. 1.5).

Процесс перехода основной соли в гидроксид кадмия заканчивается на третьем этапе при pH = 7,5. Соответственно этому меняется концентрация ионов Cd^{2+} в растворе; она уменьшается в исходной смеси в процессе осаждения до соотношения $NaOH/CdSO_4$ = 1,6 и затем исчезает из раствора с окончанием синтеза основной соли.

Фотоколориметрический метод

Теория метода и практика его применения описаны в работе [3]. Результаты исследования системы $ZnSO_4$ — NaOH — H_2O

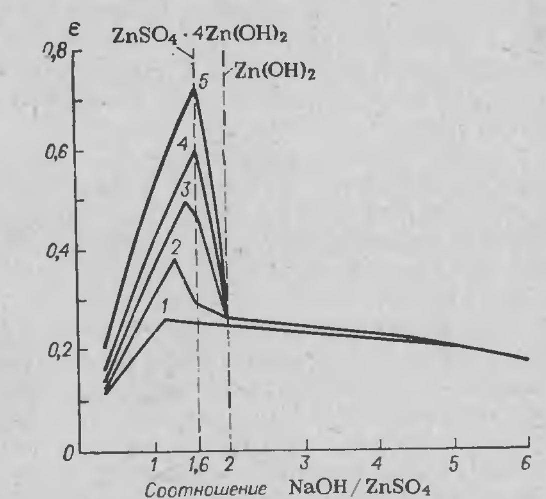


Рис. 1.6. Зависимость экстинции от состава и времени осаждения в системе $ZnSO_4$—NaOH—H_2O.
Продолжительность осаждения:
1 — 1 мин; *2* — 3 мин; *3* — 6 мин; *4* — 8 мин; *5* — 10 мин.

этим методом даны в работе [24]. На рис. 1.6 представлено изменение светопогашения ε в системе $ZnSO_4$ — NaOH — H_2O.

Наличие перегибов на кривых свидетельствует об образовании основной соли состава $ZnSO_4 \cdot 4Zn(OH)_2$ и гидроксида состава $Zn(OH)_2$, что подтверждается другими методами.

Метод измерения кажущегося объема осадков

Использование метода измерения кажущегося объема осадков для физико-химического анализа дано И. В. Тананаевым [23]. Теория и практика седиментационного анализа описана Фигуровским [14].

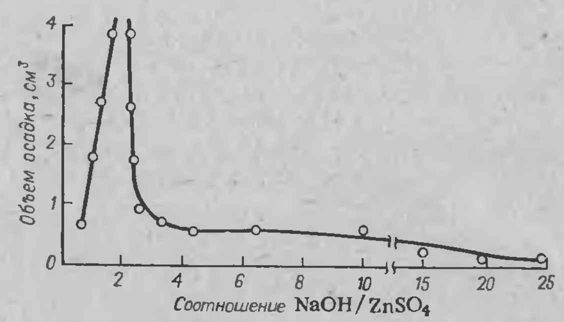


Рис. 1.7. Зависимость кажущихся объемов осадков в системе $ZnSO_4$—NaOH—H_2O от мольного соотношения компонентов в исходной смеси.

Химическое осаждение и процессы, протекающие в изучаемой системе, могут быть иллюстрированы диаграммой: кажущийся объем осадка — состав осадка. Под кажущимся объемом осадка предложено понимать его объем, определяемый в процессе седиментации по линии видимой границы между прозрачным раствором и сильно гидратированным осадком. В зависимости от способа проведения эксперимента диаграмма может характеризовать или кинетику седиментации суспензии, или состав осадка, или процесс его старения.

Объем гидратированного осадка зависит как от степени его «кристалличности», так и от параметров процесса химического осаждения, а также от соотношения между реагирующими компонентами системы. Методика измерения кажущегося объема осадков заключается в следующем. В градуированных цилиндрах проводят одновременно серию операций химического осаждения с заданными различными соотношениями между реагирующими компонентами системы. Процесс осаждения в цилиндрах осуществляют в течение одинакового времени и затем наблюдают за седиментацией осадков в цилиндрах через определенные промежутки времени. По полученным данным строят кривые изменения объема осадков в изучаемой системе.

Зависимость изменений кажущихся объемов осадков от соотношения компонентов в системе $ZnSO_4$ — NaOH — H_2O представлена на рис. 1.7.

Подобно другим рассмотренным методам физико-химического анализа, метод измерения кажущихся объемов осадков показывает образование двух твердых фаз и переход первой во вторую в процессе химического взаимодействия. С увеличением соотношения $NaOH/ZnSO_4$ в исходной смеси до 1,6 кажущийся объем осадка возрастает до максимального. Это соотношение, как известно по данным других методов, характеризует образование основной соли состава $ZnSO_4 \cdot 4Zn(OH)_2$. Для соотношения $NaOH/ZnSO_4$, лежащих в интервале от 1,6 до 2,0 (объем осадка больше 4,0 мл), можно предполагать, что переход основной соли в гидроксид идет без заметного изменения кажущихся объемов осадков.

С образованием нормального гидроксида кажущиеся объемы осадков резко уменьшаются, что свидетельствует о более совершенной и компактной решетке гидроксида. Эти изменения соответствуют представлениям Фейткнехта о генетической связи структур основных солей и гидроксидов (см. гл. 5).

Если в исходной смеси соотношение $NaOH/ZnSO_4 > 4$, то с заметной скоростью начинается растворение осадка в избыточном количестве NaOH с образованием цинката натрия при одновременном постепенном уменьшении кажущегося объема осадка.

На примере исследования системы $ZnSO_4$ — NaOH — H_2O И. В. Тананаевым показано применение физико-химических методов анализа для выяснения состава осадков, образующихся в данной системе, а также частично и хода химического взаимодействия. Применением комплекса методов — растворимости, кондуктометрического, колориметрического и измерения кажущихся объемов осадков — установлено образование основной соли состава $ZnSO_4 \cdot 4Zn(OH)_2$.

Выяснено, что потенциометрические и кондуктометрические методы применительно к изучению системы $ZnSO_4$ — NaOH — H_2O не позволили полностью выявить основные этапы химического взаимодействия, и поэтому целесообразно исследовать систему несколькими независимыми физико-химическими методами анализа. Это тем более важно, что в широком интервале исходных концентраций компонентов системы, при наличии их локальных избыточных концентраций, в условиях периодического химического осаждения может изменяться химизм взаимодействия (см. гл. 7).

КОМПЛЕКСНЫЙ МЕТОД КОЛИЧЕСТВЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОСАДКОВ

Чисто качественные оценки — «осадок не фильтруется», «плохо фильтруется», «мажется по стеклу», «рассыпчатый», «хорошо фильтруется» и другие — не позволяют объективно оценивать и сравнивать свойства осадков, полученных различными методами, затрудняет или делает невозможным выбор оптимальных условий производства и т. д.

Количественная оценка химико-технологических свойств осадков позволяет устранить перечисленные затруднения и недостатки и является одним из основных условий, обеспечивающих получение осадков с заранее заданными свойствами. Успешному решению этой важной задачи может существенно помочь использование комплексного метода количественного изучения свойств осадков, предложенного Николаевым в работах 1944—1952 гг. В основу метода положены количественные определения важнейших технологических свойств: коэффициента фильтрации естественно уплотненного осадка, скорости отстаивания и объемов конечного отстоя осадка, размеров частиц осадков, их удельной поверхности и др.

Определение коэффициента фильтрации естественно уплотненного осадка

Определение проводят на установке, состоящей из шоттовского стеклянного фильтра с известной поверхностью фильтрации, соединенного со склянкой для отсасывания промывной воды. Разрежение под фильтром создают с помощью водоструйного насоса и замеряют вакуумметром. Суспензию подают на фильтр при действующем водоструйном насосе и отсасывают маточную жидкость. Производят замер высоты слоя естественно уплотненного осадка на фильтре, затем профильтровывают через осадок определенное количество воды и замеряют время ее фильтрации по секундомеру.

Коэффициент фильтрации осадка определяют по формуле Дарси, выведенной для изучения водопроницаемости грунтов:

$$Q = K_{ф} S \frac{H}{l} \tau \quad (1.6)$$

где Q — объем фильтрата, см^3; $K_ф$ — коэффициент фильтрации, см/с; S — поверхность осадка на фильтре, см^2; H — разрежение под фильтром, см вод. ст.; l — толщина слоя осадка, см; τ — время фильтрации, с.

Рядом отдельных опытов Николаев установил применимость формулы Дарси для определения с достаточной воспроизводимостью значений коэффициентов фильтрации естественно уплотненных осадков.

Ниже представлены данные о коэффициентах фильтрации осадков $Mg(OH)_2$ при различной продолжительности осаждения (определение коэффициентов фильтрации выполнено по формуле Дарси):

Время приливания щелочи, ч	$K_ф \cdot 10^{-9}$, м/с
0,25	2,8
0,5	2,9
1,0	24,8
1,5	34,9
2,0	82,4
4,0	86,0

При малом времени приливания 10% раствора щелочи к 10% раствору сульфата магния коэффициенты фильтрации имеют низкие значения. Средняя часть отвечает осадкам, полученным при более медленном осаждении, с продолжительностью приливания раствора щелочи до 1,5 ч. В этих условиях коэффициент фильтрации резко увеличивается. При продолжительности осаждения до 2 ч коэффициент фильтрации также возрастает. Однако при осаждении свыше 2 ч коэффициент фильтрации достигает своего предельного значения — $(80—90) \cdot 10^{-9}$ м/с. Верхний предел отвечает скорости фильтрации, превосходящей в 40—100 раз скорость фильтрации обычного осадка.

Приведенные данные дают количественную зависимость важного технологического свойства осадков в зависимости от продолжительности процесса осаждения.

Наличие предела зарегистрировано и при применении более эффективного метода осаждения по способу Спиро (см. гл. 10), что указывает на общую природу предельного значения коэффициента фильтрации в различных методах осаждения (см. гл. 7).

Рассмотрим, по данным Николаева и Элентух (1952 г.), влияние трех различных методов получения осадка гидроксида алюминия на коэффициенты фильтрации.

1. Капельный — приливание по каплям раствора $AlCl_3$ в системе $AlCl_3 — NaOH — H_2O$ (в технологии ему соответствует периодический метод осаждения при медленном приливании раствора, разбиваемого на капельные струи для снятия локальных пересыщений в суспензии).

2. Гидролитический — «выкручивание» (гидролиз) алюминатного раствора:

$$2NaAlO_2 + 4H_2O \longrightarrow Al_2O_3 \cdot 3H_2O + 2NaOH \quad (1.7)$$

3. Карбонизация алюминатного раствора:

$$3NaAlO_2 + CO_2 + H_2O \longrightarrow 2Al(OH)_3 + Na_2CO_3 \quad (1.8)$$

Ниже представлены коэффициенты фильтрации осадков, полученных разными методами:

	$K_ф \cdot 10^{-8}$, м/с
Капельный	
приливание 5% раствора $AlCl_3$	0,6
приливание 10% раствора $AlCl_3$	1,7
Гидролитический	275
Карбонизация алюминатного раствора	301—663

Из сравнения полученных данных видно эффективное воздействие на фильтрующие свойства осадка метода карбонизации, способного обеспечить минимальное локальное пересыщение в растворе за счет применения газообразного осадителя. По сравнению с капельным методом $K_ф$ возрастает в 500—1000 раз. Этот метод успешно применен для производства высокочистых веществ, например карбоната бария, полученного, согласно японскому патенту [29], из сульфида бария.

У-1247
БИБЛИОТЕКА

По данным работы Николаева и Элентух, на коэффициент фильтрации осадка гидроксида алюминия действует также применение повышенной температуры при карбонизации 10% раствора алюмината натрия:

Продолжительность карбонизации, ч	Температура осаждения, °C	Коэффициент фильтрации, м/с
4	комнатная	$8{,}7 \cdot 10^{-7}$
3	90—100	$3{,}0 \cdot 10^{-6}$
4	90—100	$6{,}0 \cdot 10^{-6}$

Интерес представляет сравнение (табл. 1.2) минимальных и максимальных значений коэффициентов фильтрации для некоторых осадков, полученных различными методами.

Таблица 1.2

Коэффициенты фильтрации различных осадков

Показатели	Осадки			
	$Mg(OH)_2$	$Fe(OH)_3$	$Al(OH)_3$	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
Произведение растворимости	$6 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-38}$	$1 \cdot 10^{-33}$	$2{,}2 \cdot 10^{-5}$
$K_{ф\,max}$	$(3 \div 4) \cdot 10^{-7}$	$6{,}2 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$7{,}6 \cdot 10^{-6}$
$K_{ф\,min}$	$2{,}8 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-9}$	$6 \cdot 10^{-9}$	$3{,}8 \cdot 10^{-7}$
$K_{ф\,max}/K_{ф\,min}$	>100	≈ 8	>1000	20

Определение скорости отстаивания и объемов конечного отстоя осадков

Процесс определения скорости отстаивания и объемов конечного отстоя осадков очень прост и дает характерные оценки технологических свойств осадков. Наблюдения скорости отстаивания суспензий ведут путем измерения во времени толщины слоя, занимаемого отстоем твердой фазы из одинаковых объемов суспензии. Ниже приведена зависимость времени отстаивания осадка (время достижения объемного соотношения Т/Ж = 2) от продолжительности осаждения:

Продолжительность осаждения, ч	Время отстаивания, мин
0,25	180
0,5	75
1,0	20
2,0	12
4,0	8

При изменении продолжительности осаждения от 0,25 до 4 ч время отстаивания уменьшается более чем в 20 раз.

Из экспериментальных данных видно, что скорость отстаивания осадка $Mg(OH)_2$ больше зависит от продолжительности осаждения, чем соответствующие коэффициенты фильтрации. Объем осадка при отстаивании стремится к предельному значению, что несомненно связано с образованием частиц осадка предельного размера.

Наблюдения за конечными объемами отстоя осадков, полученных при использовании одного метода осаждения в различных технологических режимах или разными методами, дают ценные сведения для технологической характеристики осадков. Под конечным объемом отстоя осадка условно понимают объем (в % от объема суспензии с известной концентрацией), который он займет после 16 ч отстоя.

В табл. 1.3 приведены, по данным Николаева и Элентух, характеристики объемов конечного отстоя осадков, полученных различными способами из 10% растворов.

Таблица 1.3

Зависимость объемов конечного отстоя осадков от способа получения, % от объема 10%-ной суспензии

Осадки	Капельный метод		Полунепрерывный метод		Гомогенное осаждение	Карбонизация раствора алюмината
	прямая подача осадителя	обратная подача осадителя	без нагревания	с нагреванием		
$Mg(OH)_2$	30	82	35	25	—	—
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	17,5	—	17,5	17,5	—	—
$Al(OH)_3$	30	15	25	17,5	—	17,5
$Fe(OH)_3$	78,7	86,2	78,4	29	18,7	—

Осадки гидроксидов магния и алюминия, полученные капельным методом при прямой подаче растворов солей в объем раствора осадителя, имеют одинаковые объемы конечного отстоя. При обратном порядке приливания раствора щелочи к раствору соли магния или железа полученные осадки имеют одинаково высокие объемы конечного отстоя из-за разрыхления осадка от избыточного пересыщения осадка OH^--ионами: в случае осаждения гидроксида алюминия в подобных условиях образуется наиболее плотный амфотерный осадок.

Определение размеров частиц осадков

Рассмотрим, по данным Николаева [28], определение размеров частиц осадков на примере осаждения гидроксида магния с наращиванием по методу Спиро. Для этого были промерены

микроскопическим методом по 200 зерен каждого осадка, полученных при I, III и VI осаждении (табл. 1.4).

Таблица 1.4

Распределение частиц осадков $Mg(OH)_2$ по размерам

Поверхность частиц $S \cdot 10^4$, мм²	Содержание частиц, %		
	I осаждение	III осаждение	VI осаждение
До 5	28,5	35	72,5
6—10	40	36,5	21,5
11—15	19	18,5	4,0
16—20	6	9,5	0,5
21—25	4	0.5	0,5
26—30	0,5	—	0,5
30	2	—	0,5

Для сравнения приводим данные о распределении по размерам частиц осадков $Mg(OH)_2$, полученных обычным осаждением с продолжительностью 20, 90 и 180 мин. Определение величины частиц было выполнено Николаевым (1947 г.) седиментометрическим методом по Фигуровскому [14] (табл. 1.5).

Таблица 1.5

Распределение частиц осадка $Mg(OH)_2$ по размерам

Радиус частиц, мкм	Содержание частиц, %, при продолжительности осаждения, мин		
	20	90	180
0—2	—	—	—
2—4	—	10	10
4—6	10	30	20
6—8	21	60	70
8—10	30	—	—
10—12	39	—	—

Некоторое различие между результатами, полученными микроскопическим и седиментометрическим методами неизбежно. Вместе с тем, данные о распределении частиц по размерам в осадках, полученных двумя различными методами, оказались близкими. С увеличением числа наращиваний в методе Спиро или продолжительности осаждения в обычном методе уменьшаются размеры частиц и возрастает однородность осадка.

Примеры использования метода, предложенного Николаевым, дают возможность количественно охарактеризовать достаточно

воспроизводимую зависимость свойств осадка от параметров процесса химического осаждения. При этом отметим целесообразность комплексного изучения свойств осадков несколькими независимыми методами.

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ХЕМОСТАРЕНИЯ СИСТЕМ ОСАДОК — МАТОЧНЫЙ РАСТВОР

Химическое взаимодействие реагирующих веществ в процессах осаждения ведет к образованию систем осадок — маточный раствор (понятие о системе осадок — маточный раствор дано в гл. 2).

Показано, что химическое старение является следствием протекания вторичных химических реакций между осадком и маточным раствором или между компонентами сложного осадка. В процессе химического старения изменяется, наряду с изменением состава осадка, и состав маточного раствора, т. е. изменяется система осадок — маточный раствор в целом. Поэтому при решении задач, связанных с получением осадков переменного состава с заданными свойствами, необходимо учитывать и изучать вторичные взаимодействия в системах осадок — раствор, ведущие к химическому старению осадков. С помощью предложенного автором книги метода исследования хемостарения систем осадок — маточный раствор был изучен ряд реагирующих систем [30—33]. Метод заключается в анализе семейства кривых потенциометрического титрования, при варьировании продолжительности взаимодействия.

Как было установлено, ход химического взаимодействия в системе, в отсутствие вторичных межфазовых реакций, описывается одной кривой потенциометрического титрования. Если в реагирующей системе протекают вторичные химические реакции, изменяющие pH системы, то ход химического взаимодействия описывается семейством кривых. Анализ семейства кривых характеризует как основную реакцию образования первичного осадка, так и вторичные реакции, изменяющие состав и свойства осадка в процессе хемостарения.

Рассмотрим применение указанного метода на примере исследования хемостарения осадка гидрофосфата кальция, являющегося исходным продуктом для получения люминофоров на основе галофосфата кальция. Основные требования к качеству люминофора определяют необходимость получать $CaHPO_4$ свободным от присутствия других фосфатов, особенно $Ca_3(PO)_2$, т. е. получать осадок в виде однофазного продукта.

Физико-химическое исследование хода процесса химического взаимодействия в системах $CaCl_2 — (NH_4)_2HPO_4 — H_2O$ и $CaCl_2 — (NH_4)_2HPO_4 — H_3PO_4 — H_2O$ проведено в [31]. Это вскрыло причины, изменяющие состав осадка против стехиометрического, и дало необходимые технологические рекомендации.

Были определены семейства кривых потенциометрического титрования указанных систем и для исследования изменений состава осадков в процессе хемостарения на определенных участках отбирали пробы осадка. На каждом участке осаждение проводили, используя маточный раствор после отделения осадка предшествующего участка. О составе получаемых осадков и их соответствии стехиометрическому составу судили по отношению содержащихся в них CaO и P_2O_5, определяемых весовым или объемным методом. Полученные экспериментальные данные представлены в табл. 1.6, 1.7, на рис. 1.8—1.10.

Таблица 1.6

Хемостарение свежеобразованного осадка гидрофосфата кальция в маточном растворе в присутствии фосфорной кислоты

Концентрация растворов: $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ — 650 г/л; $(NH_4)_2HPO_4$ — 250 г/л; $H_3PO_4/CaCl_2 \cdot 6H_2O$ = 0,014.

Степень осаждения Ca^{2+}, %	Время старения, ч	Температура, °С	Мольное соотношение Ca/P в осадке
59	0,17	70	1,04
	2	70	1,09
	50	70	1,10
	100	70	1,35
99,7	0	20	1,00
	12	20	1,01
	150	20	0,99
	300	20	0,99
99,8	0	70	1,01
	150	70	1,00
	300	70	1,01

Таблица 1.7

Влияние добавок фосфорной кислоты на состав осадка гидрофосфата кальция в системе $CaCl_2$—$(NH_4)_2HPO_4$—H_3PO_4—H_2O

Концентрация растворов: $(NH_4)_2HPO_4$ — 255 г/л, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ — 652 г/л; температура процесса 70° С; продолжительность — 45 мин.

Расход $(NH_4)_2HPO_4$ от стехиометрической нормы, %	Конечное значение pH раствора	Процентное соотношение $H_3PO_4/CaCl_2 \cdot 6H_2O$	Мольное соотношение Ca/P в осадке
37	1,9	0	1,42
105	4,3	0	1,06
105	4,15	1,4	0,99
109	1,89	1,4	0,98

Ход кривых взаимодействия в системе $CaCl_2$ — $(NH_4)_2HPO_4$— — H_3PO_4 — H_2O (см. рис. 1.9) показывает, что при одном и том же молярном соотношении реагентов, достигнутом добавлением осадителя, значение pH системы различно и изменяется

в зависимости от продолжительности осаждения. Эти данные указывают на аномальный ход процесса химического осаждения в системе. В основе его лежит осложнение химизма процесса вторичными межфазовыми взаимодействиями.

Из экспериментальных данных (табл. 1.6) видно, что состав осадка изменяется с увеличением времени его контакта с маточным раствором из-за частичного образования более основного фосфата; мольное соотношение Ca/P в осадке возрастает, а в маточном растворе снижается.

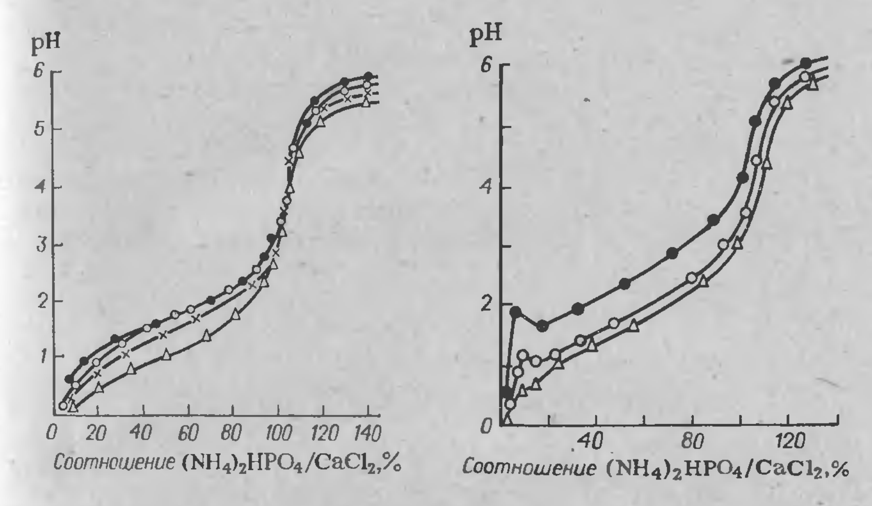


Рис. 1.8. Зависимость pH среды в ходе химического взаимодействия в системе $CaCl_2$—$(NH_4)_2HPO_4$—H_3PO_4—H_2O от продолжительности осаждения: ● — 20 мин; ○ — 45 мин; × — 120 мин; △ — 300 мин.

Рис. 1.9. Зависимость pH среды от соотношения компонентов при различных температурах: △ — 20 °С; ⊗ — 50 °С; ● — 70 °С.

Анализ семейства кривых показывает, что имеются две области, где вторичные межфазовые реакции протекают активно и действуют на систему осадок — раствор. В начале осаждения (нижние ветви кривых) существует огромный избыток ионов Ca^{2+}, который снижается и исчезает с приближением системы к точке эквивалентности. Затем (верхние ветви кривых) вторичные межфазовые реакции воздействуют на систему благодаря избытку ионов HPO_4^{2-}, нарастающему с удалением от точки эквивалентности. Указанным химическим особенностям соответствуют различия в химизме вторичных реакций по обе стороны от эквивалентной точки. В каждой из этих областей происходит во времени закономерное снижение pH системы из-за образования кислых продуктов вторичных реакций.

Гидрофосфат кальция образуется по реакции:

$$CaCl_2 + (NH_4)_2HPO_4 \longrightarrow CaHPO_4 + 2NH_4Cl \qquad (1.9)$$

Если проводить процесс при температурах ниже 75 °C, то в осадок выпадает соль состава $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$.

Наличие в начальный период осаждения большого избытка в растворе ионов Ca^{2+} по отношению к количеству осадителя (HPO_4^{2-}) является движущей силой протекания вторичной химической реакции между осадком и маточным раствором в гетерогенных условиях:

$$2CaHPO_4 + CaCl_2 \rightleftarrows Ca_3(PO_4)_2 + 2HCl \qquad (1.10)$$

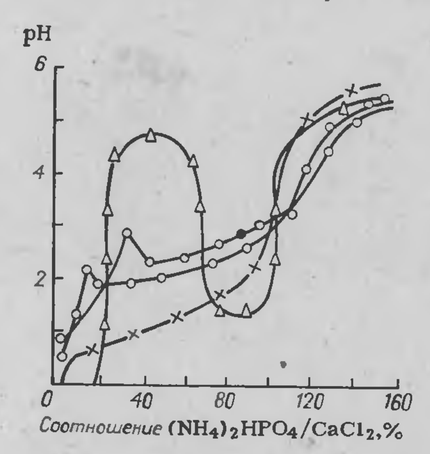


Рис. 1.10. Зависимость pH среды от соотношения компонентов при различных концентрациях исходных растворов, г/л:

△ — $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ — 1037, $(NH_4)_2HPO_4$ — 463; × — $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ — 667, $(NH_4)_2HPO_4$ — 291; ○ — $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ — 207, $(NH_4)_2HPO_4$ — 93; ● — $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ — 104. $(NH_4)_2HPO_4$ — 46.

Чтобы сдвинуть влево равновесие реакции и тем самым уменьшить образование вредного фосфата кальция, недостаточно соляной кислоты, содержащейся в растворе в равновесной концентрации. Поэтому оправдано применение добавок соляной [34] или фосфорной кислоты для снижения количества образующегося фосфата по реакции:

$$Ca_3(PO_4)_2 + H_3PO_4 \longrightarrow 3CaHPO_4 \qquad (1.11)$$

Как видно из данных табл. 1.7, подкисление растворов хлорида кальция фосфорной кислотой (1,5—3% H_3PO_4 по отношению к количеству $CaCl_2 \cdot 6H_2O$) резко ограничивает образование $Ca_3(PO_4)_2$ (0—6% от стехиометрической нормы). Увеличение содержания кислоты в растворе, например до 14%, несколько изменяет состав осадка и увеличивает расход осадителя. Не вся добавляемая фосфорная кислота расходуется по реакции (1.11). Часть ее в условиях, создающихся в средний период процесса осаждения, переводит эквивалентное количество диаммонийфосфата в моноаммонийфосфат. Этим создаются условия для побочного образования дигидрофосфата кальция по реакции:

$$CaCl_2 + 2NH_4H_2PO_4 \longrightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + 2NH_4Cl \qquad (1.12)$$

Из представленных данных видно, что осадки, образованные из подкисленных фосфорной кислотой растворов, имеют мольное соотношение $Ca/P < 1$, за счет содержания $Ca(H_2PO_4)_2$.

Кинетика процесса хемостарения определяется топохимическими условиями: несовершенством структуры первичного осадка, весьма малыми размерами частиц в агрегатах и значительной внутренней и внешней поверхностями, а также большим пересыщением реакционной среды ионами Ca^{2+}. На кинетику хемостарения оказывают влияние и технологические условия.

Хемостарение системы ведет к частичному переходу $CaHPO_4$ в $Ca_3(PO_4)_2$, т. е. к образованию осадка нестехиометрического состава с соотношением $Ca/P < 1$. По мере расхода реагентов, ведущего к снижению содержания ионов Ca^{2+} в реакционной среде, ухудшаются условия для образования фосфата (реакция 1.10). Вблизи точки эквивалентности системы вторичная реакция практически не идет. Полученный осадок имеет мольное соотношение Ca/P, отвечающее составу $CaHPO_4$.

Дальнейшее осаждение (ход кривых выше точки эквивалентности системы) идет при нарастающем избытке в реакционной среде ионов HPO_4^{2-}, что вновь создает условия для вторичного межфазового взаимодействия осадка $CaHPO_4$ с $(NH_4)_2HPO_4$ по реакции:

$$3CaHPO_4 + (NH_4)_2HPO_4 \rightleftarrows Ca_3(PO_4)_2 + 2NH_4H_2PO_4 \qquad (1.13)$$

Как и в случае вторичного взаимодействия по реакции (1.11), чтобы сдвинуть равновесие влево, применяют добавочный реагент, например $NH_4H_2PO_4$ [35].

Было изучено влияние температуры, концентрации реагентов и pH системы (см. рис. 1.9, 1.10) на протекание вторичных взаимодействий в системе. Установлено, что указанные параметры не изменяют химизма процесса осаждения и лишь количественно влияют на выход побочных продуктов. Их образованию способствует применение исходных растворов повышенных концентраций и проведение процесса осаждения при пониженных температурах.

ВЫБОР УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ ПО АНАЛИЗУ ДИАГРАММ „ПАРАМЕТР — СВОЙСТВО"

Разработка технологических процессов химического осаждения, отвечающих современному уровню техники, затрудняется неизученностью влияния их параметров на физико-химические свойства осадков.

Развивая метод количественного изучения свойств осадков Николаева, автор данной книги разработал метод выражения количественной зависимости свойств осадков от параметров осаждения в виде диаграмм «параметр — свойство». Анализ диаграмм позволяет с большей уверенностью выбирать условия химического осаждения, обеспечивающие получение осадков с заданными свойствами. Метод основан на результатах изучения характера

и роли отдельных параметров и их взаимных связей с химизмом осаждения.

Как будет показано далее, (гл. 10), все параметры по отношению к образующейся системе осадок — раствор можно разделить на внутренние и внешние. Значение каждого параметра для отдельных специфических свойств осадка и для системы осадок — раствор неодинаково. Вследствие этого при решении задач получения осадков с заданными свойствами необходимо выявлять характер зависимости этих свойств как от отдельных параметров процесса, так и от их совместного действия.

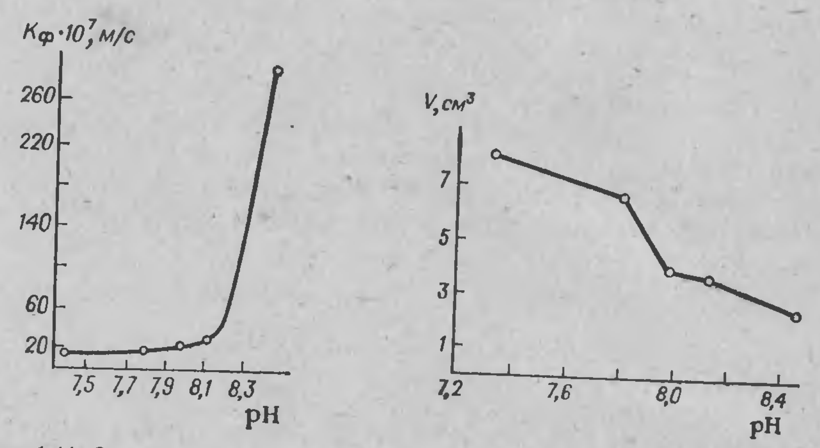


Рис. 1.11. Зависимость коэффициента фильтрации осадка основного карбоната никеля от pH в системе $Ni(NO_3)_2$—Na_2CO_3—$NaHCO_3$—$NaOH$—H_2O.

Рис. 1.12. Зависимость объема конечного отстоя осадка основного карбоната никеля от pH в системе $(NiNO_3)_2$—Na_2CO_3—$NaHCO_3$—$NaOH$—H_2O.

Проведение указанной работы в полном объеме весьма трудоемко, но в ряде случаев поставленную задачу можно решать последовательным упрощением и ограничением ее определенными условиями. Одним из таких приемов является прием использования преимущественной зависимости свойств осадка лишь от одного, так называемого главного параметра конкретного процесса осаждения. Правильный выбор главного параметра имеет тем большее значение, чем менее эффективен применяемый метод осаждения в обеспечении заданных свойств осадка.

Диаграммы «параметр — свойство» могут быть простыми и комбинированными. Простая диаграмма описывает зависимость одного какого-либо свойства осадка от изменения параметра процесса осаждения. Комбинированная диаграмма выражает зависимость комплекса свойств осадка от изменяемого параметра.

Покажем с помощью диаграмм на примерах получения осадков основного карбоната никеля в системе $Ni(NO_3)_2$ — Na_2CO_3 — H_2O

и гидрофосфата кальция в системе $CaCl_2$ — $(NH_4)_2HPO_4$ — H_2O количественную зависимость свойств осадков и изменение pH среды. В рассматриваемых примерах главным параметром процессов осаждения является значение pH среды.

На рис. 1.11, 1.12 представлены диаграммы простого типа зависимости коэффициентов фильтрации и объемов конечного отстоя от значений pH среды для осадка основного карбоната никеля [30]. Сопоставление кривых показывает благоприятное влияние выбранного параметра — pH среды — на свойства осадка. Осадки, полученные при более высоких значениях pH, отличаются меньшим объемом конечного отстоя и более высоким коэффициентом фильтрации. При этом объем отстоя осадка с повышением pH среды снижается монотонно, а его коэффициент фильтрации изменяется скачкообразно. Весьма высокие значения коэффициента фильтрации, свидетельствующие о высокой скорости фильтрации, наблюдаются у осадка, полученного при pH $= 8{,}3 \pm 0{,}1$. Это значение pH является оптимальным для получения осадка с заданными технологическими свойствами.

Комбинированная диаграмма «параметр — свойства» для осадка $CaHPO_4$ [31] описывает количественную зависимость свойств осадка (объем конечного отстоя, коэффициент фильтрации, влажность, удельную поверхность) от изменений главного параметра — pH среды. Своеобразие зависимостей объясняется особенностями химического взаимодействия в системе $CaCl_2$ — — $(NH_4)_2HPO_4$ — H_2O. Как показал анализ химического взаимодействия в системе, ниже и выше точки эквивалентности наблюдается протекание вторичных химических реакций, изменяющих химический состав и свойства осадка. Лишь в точке эквивалентности системы и вблизи от нее (в интервале pH $= 3{,}8 \div \div 4{,}1$) эти реакции практически не идут. Поэтому осадок, полученный в этом интервале, может обладать оптимальными и в достаточной степени стабильными свойствами. Выше точки эквивалентности системы вторичные межфазовые реакции между осадком и маточным раствором разрыхляют его поверхность, вызывают несовершенство кристаллической решетки, вследствие чего увеличивается объем конечного отстоя и удельная поверхность осадка.

ПОИСК И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПО МЕТОДУ БОКСА И УИЛСОНА

В обычно применяемом, ставшим классическим, методе проведения эксперимента для исследования химического взаимодействия экспериментатор оставляет переменным только один из параметров процесса. Остальные параметры реакции он стремится сохранять неизменными. В этих условиях поиск и определение оптимальных условий процесса принимает характер последовательного перебора всех изучаемых параметров в некотором

интервале их значений. Такой метод проведения эксперимента усложняет и сильно затягивает решение поставленной задачи.

Поиск и определение условий оптимизации химической реакции по методу Бокса и Уилсона [36, 37] основан на применении современной математической статистики с интерпретацией определяемых условий при помощи геометрических моделей. Его особенностью является возможность обоснованно планировать проведение исследования с небольшим числом экспериментов, так как в каждом из них одновременно варьируются все параметры реакции.

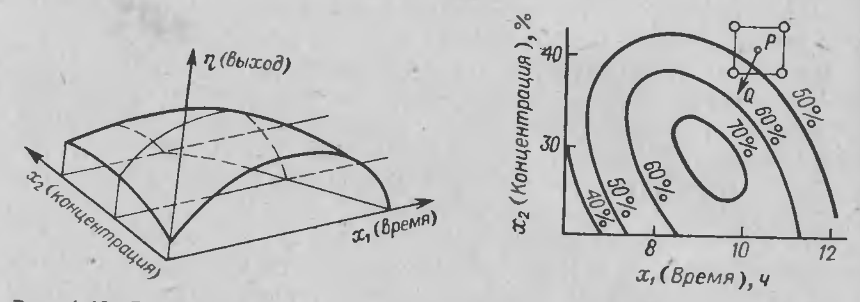


Рис. 1.13. Геометрическая модель поверхности отклика для функции двух независимых переменных.

Рис. 1.14. Контурные кривые равного выхода на плоскости для функции отклика двух независимых переменных:

P — начальная точка поиска; *Q* — точка на перспективном направлении.

На первом этапе исследования в небольшом числе опытов проводят определение перспективного направления для движения к области с оптимальными условиями реакции. Характерно для этого момента то, что опыты проводят при малых, но вполне определенных колебаниях параметров (небольших сдвигов факторов процесса) около их основного уровня, принимаемого за нуль. Следовательно, эти изменения для каждого параметра проводят в границах +1 и —1 от основного уровня, обозначая их, например, как x_{-1} и x_{+1}. Затем с помощью методов математической статистики оценивают влияние зафиксированных малых сдвигов для направления поиска к оптимальной области.

Если изучаемый фактор процесса зависит от нескольких параметров, то функция отклика описывается зависимостью:

$$\eta = \varphi (x_1, x_2, x_3 \ldots x_k) \quad (1.14)$$

Если этих параметров два, то функция отклика на геометрической модели является уравнением поверхности в трехмерном пространстве, как, например, поверхность, изображенная на рис. 1.13.

Аппроксимация функции отклика в этом случае приводит к полиному n-й степени как отрезка в ряду Тейлора:

$$\eta = \beta_0 x_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{111} x_1^3 \ldots \quad (1.15)$$

Здесь β_0, (β_1, β_2), (β_{11}, β_{22}, β_{12}) — коэффициент регрессии соответственно нулевого, первого и второго порядков.

Уравнение регрессии, описывающее рассеяние ошибок эксперимента, может быть охарактеризовано прямой или кривой регрессии.

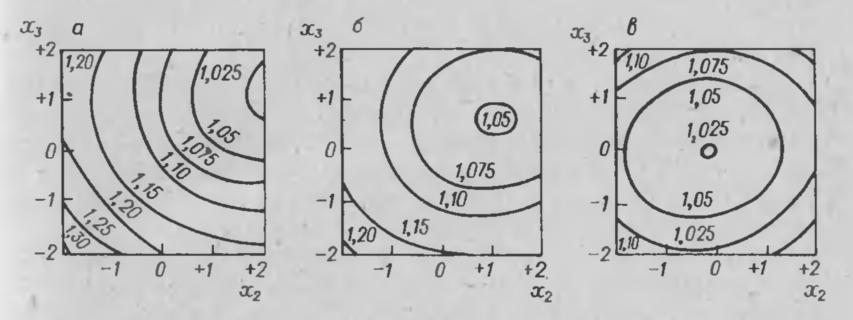


Рис. 1.15. Контурные кривые равного выхода на плоскости при изменении x_2 и x_3:
а — x_1 = 95 °С; *б* — x_1 = 80 °С; *в* — x_1 = 65 °С.

Если в уравнении (1.15) ограничиться коэффициентами нулевого и первого порядков, то аппроксимация функции отклика представляет плоскость и описывается уравнением:

$$\eta = \beta_0 x_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 \quad (1.16)$$

В этом случае поверхность отклика представляется на плоскости в виде контурных кривых равного выхода (рис. 1.14). Указанная аппроксимация возможна лишь в ограниченной области, находящейся в некотором удалении от точки максимума или минимума.

В соответствии с этими предварительными условиями, рассмотрим в общем виде случай планирования эксперимента с варьированием двух независимых переменных и с использованием приемов последовательного анализа.

Если начальные условия эксперимента отвечают точке *P* (рис. 1.14), удаленной от точки оптимума, то проводят небольшую серию опытов с относительно малыми изменениями параметров, отвечающих значениям параметров области около точки *P*. По данным этих опытов определяют углы наклона плоскости, коэффициенты β_1, β_2, с помощью которых аппроксимируют поверхность отклика в окрестностях начальной точки *P*. Приближение к точке *Q* на пути перспективного направления к оптимальным условиям процесса ведут по значениям коэффициентов β_1, β_2,

указывающим условия проведения необходимых опытов. Достигнув точки Q, проводят следующую небольшую серию опытов для определения новых значений коэффициентов β_1, β_2, а также последующие серии опытов, необходимые для все большего приближения к оптимальным условиям процесса. Однако метод последовательного анализа не позволяет подойти к точке, соответствующей оптимальным условиям процесса; он дает возможность лишь приблизиться к почти стационарной области, где коэффициенты, характеризующие наклон поверхности геометрической модели, сравнимы с рассеянием ошибок эксперимента. На этом заканчивается первая часть поиска оптимальных условий по методу Бокса и Уилсона.

Достигнутая позиция в почти стационарной области на основании опытов, проведенных в первой части исследования, зависит от положения исходной точки P на поверхности отклика. Поскольку точка P выбирается экспериментатором случайно, то и достигнутая позиция в почти стационарной области может оказаться непригодной для ведения реального технологического процесса. Поэтому, по данным, полученным во второй части поиска, определяют новую точку оптимальных условий на поверхности отклика, способную удовлетворить требованиям принятого технологического процесса.

Во второй части поиска вместо определения вида поверхности выхода ведут варьирование независимых переменных пропорционально коэффициентам наклона плоскости в направлениях первой и второй переменной, чтобы найти направление движения в точке P. Это направление, называемое крутым восхождением, соответствует перпендикуляру к контурным поверхностям. Чем удачнее выбор уровня независимых переменных, тем меньше нужно опытов для успеха поиска.

Для решения задачи с тремя переменными — x_1, x_2, x_3 — изучение каждой переменной ведут на двух уровнях ($+1$, -1). В этом случае необходимо провести восемь опытов.

Дальнейший ход поиска связан с составлением уравнения регрессии для определения выборочных характеристик, являющихся оценками коэффициентов регрессии. В конечном итоге полученные результаты позволяют определить оптимальные условия изучаемого процесса при изменении его параметров.

Рассмотрим практическое применение метода Бокса и Уилсона на примере поиска оптимальных условий химического осаждения гидрофосфата кальция со стехиометрическим соотношением Ca/P в осадке [43, 44].

Изучение периодического метода осаждения гидрофосфата кальция показало, что физические свойства продукта и мольное соотношение Ca/P в нем зависят от температуры, концентрации реагентов и скорости добавления раствора осадителя к раствору другого реагента.

Авторы работы [44] приняли выраженные в условных единицах независимые переменные процесса осаждения $CaHPO_4$ — температуру (x_1), концентрацию $CaCl_2$ (x_2), $(NH_4)_2HPO_4$ (x_3) и продолжительность осаждения (x_4).

Зависимость искомого мольного соотношения Ca/P в осадке от закодированных независимых переменных авторы представили в виде регрессного уравнения:

$$y = 1{,}0630 + 0{,}0150x_1 - 0{,}0183x_2 - 0{,}0150x_3 + 0{,}0050x_4 - 0{,}0113x_1x_2 - 0{,}0075x_1x_3 + 0{,}0025x_1x_4 - 0{,}0013x_2x_3 - 0{,}0038x_2x_4 + 0{,}0025x_3x_4 - 0{,}0019x_1^2 + 0{,}0094x_2^2 + 0{,}0131x_3^2 - 0{,}0044x_4^2 \quad (1.17)$$

Основываясь на детальном анализе уравнения (1.17), авторы представили зависимость мольного соотношения Ca/P в осадке от двух независимых переменных в геометрической форме в виде поверхностей отклика в трехмерном пространстве.

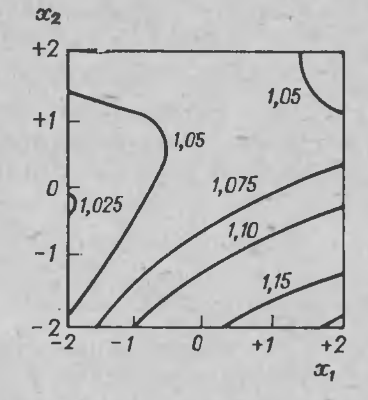


Рис. 1.16. Контуриые кривые равного выхода на плоскости при изменении x_1 и x_2.

Геометрическая зависимость была представлена на плоскости в виде контурных кривых равного выхода мольного соотношения Ca/P в осадке, как это показано на рис. 1.15, 1.16.

Из представленных данных видно, что наименьшее расчетное отношение Ca / P в осадке, достигнутое при поиске оптимальных условий реакции по методу Бокса и Уилсона, составило 1,025 (при требуемом соотношении Ca/P $\approx$ 1).

Опытная проверка рекомендованного оптимального режима осаждения гидрофосфата кальция показала, что продукт в лучшем случае отвечает мольному соотношению Ca/P, равному 1,04, т. е. не удовлетворяет предъявляемым требованиям.

Этот пример поиска оптимальных условий сложного химического взаимодействия в системе с применением приемов математической статистики, не давший положительных результатов, показал, что авторы работы не учитывали двух параметров процесса осаждения (pH среды и продолжительность химического взаимодействия), влияющих на химизм процесса и на состав осадка. Поэтому при поиске первый из указанных параметров не рассматривали, а второй искусственно элиминировали, сочтя его незначительным. Совершенно очевидно, что для успешной работы необходимо содружество химика и математика. Это сделает возможным понять механизм химического взаимодействия, характер воздействия различных параметров на оптимизируемый фактор процесса для правильного выбора независимых переменных в статистическом поиске.

Результаты неудовлетворительного поиска оптимальных условий осаждения заставили обратить больше внимания на понимание химизма взаимодействия в системе $(NH_4)_2HPO_4$ — $CaCl_2$ — H_2O. Эйе, Голдсмит и Муни [45] нашли, что для достижения поставленной задачи необходимо пойти на изменение химизма процесса осаждения, а независимые переменные выбирать из числа параметров, влияющих на химизм.

Исходя из предположения, что ионы $H_2PO_4^-$ в растворе содействуют образованию осадка со стехиометрическим соотношением Ca/P, они заменили диаммонийфосфат на моноаммонийфосфат. Чтобы восполнить недостаток ионов NH_4^+ в системе при использовании $NH_4H_2PO_4$ к раствору $CaCl_2$ решили добавлять в требуемом соотношении раствор аммиака.

В этом случае осаждение $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ протекает в системе $CaCl_2$ — $NH_4H_2PO_4$ — NH_4OH — H_2O по реакции:

$$NH_4H_2PO_4 + CaCl_2 + NH_4OH + H_2O \longrightarrow CaHPO_4 \cdot 2H_2O + 2NH_4Cl \quad (1.18)$$

Поиск оптимальных условий вели, исходя из предположения, что исследуемые характеристики продукта связаны с тремя независимыми переменными процесса выражением:

$$y = f(x_1, x_2, x_3) \quad (1.19)$$

Предложенная модель процесса описывается уравнением:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^{3} b_i x_i + \sum_{i=1}^{3} \sum_{j=1}^{3} b_{ij} x_i x_j + l \quad (1.20)$$

где y — предсказанное значение зависимой переменной; b — коэффициент регрессии; l — погрешность эксперимента. Все величины определялись по методу наименьших квадратов.

В качестве трех независимых переменных были использованы:

1. Мольное отношение $NH_4OH/CaCl_2$ в растворе $CaCl_2$ (x_1).
2. Время приливания аммонизированного раствора $CaCl_2$ к раствору $NH_4H_2PO_4$, мин (x_2).
3. Начальное значение pH раствора $NH_4H_2PO_4$ (x_3).

Эти три независимые переменные были закодированы в границах двух уровней, отвечающих условию:

$$-1{,}6818 \leqslant x_i \leqslant +1{,}6818, \text{ где } i = 1, 2, 3 \quad (1.21)$$

В отличие от работы [44] в качестве независимых переменных приведены лишь те параметры процесса, которые способны влиять на химизм взаимодействия в системе $CaCl_2$ — $NH_4H_2PO_4$ — NH_4OH — H_2O и действительно определять степень стехиометричности состава осадка, отвечающего соотношению Ca/P = 1.

Остальные параметры процесса осаждения сохранялись постоянными на уровне:

Температура	30 °C
Концентрация раствора $NH_4H_2PO_4$	1,0 *М*
Концентрация раствора $CaCl_2$	3,0 *М*
Избыток иона Ca^{2+} в растворе	2% (мол.)

Авторы работы имели широкую программу поиска, включающую наряду с определением оптимальных условий получения осадка гидрофосфата кальция стехиометрического состава, и определение некоторых технологических данных. Из всего полученного ими поискового и экспериментального материала здесь будет приведено решение поиска оптимальных условий получения осадка, отвечающего составу $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$.

В табл. 1.8 представлены данные о мольном соотношении Ca/P в осадке в зависимости от варьирования независимых параметров процесса осаждения, выраженных в закодированном виде.

Таблица 1.8

Зависимость мольного соотношения Ca/P в осадке от изменения независимых параметров в почти стационарной области поиска

Число опытов	x_1	x_2	x_3	Мольное соотношение Ca/P в осадке
1	−1	−1	−1	1,001
2	+1	−1	−1	0,999
3	−1	+1	−1	1,002
4	+1	+1	−1	1,009
5	−1	−1	+1	0,992
6	+1	−1	+1	1,006
7	−1	+1	+1	0,996
8	+1	+1	+1	1,001
9	−1,6818	0	0	1,006
10	+1,6818	0	0	1,012
11	0	−1,6818	0	1,004
12	0	+1,6818	0	1,001
13	0	0	−1,6818	0,998
14	0	0	0	0,996
15	0	0	0	0,996
16	0	0	0	0,996

Из табл. 1.8 следует, что установленные поиском уровни изменений независимых переменных наметили условия получения осадка с заданным стехиометрическим составом. Колебания в составе осадка, полученного при изменениях независимых переменных в границах двух уровней в почти стационарной области, совпадают с колебаниями состава осадка при многократном повторении режима и находятся в пределах погрешности эксперимента.

Оптимальные условия осаждения, рекомендованные поиском, были проверены на опытной установке получения гидрофосфата кальция осаждением в системе $NH_4H_2PO_4$ — ($CaCl_2$ + NH_4OH) — H_2O и показали возможность получения осадка с соотношением Ca/P, равным 1,000 ± 0,008.

Глава 2

ОБРАЗОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ОСАДКОВ

Обзоры, посвященные явлениям образования и старения химических осадков, в различных руководствах по химическому анализу [2—4] освещают в значительной мере лишь те условия химического осаждения, которые интересуют химиков-аналитиков. Рассматриваемые в этих руководствах общие вопросы (условия равновесия и активности электролитов и неэлектролитов в растворах, влияние концентрации ионов водорода, гидролиза анионов или катионов, комплексообразования и других факторов на растворимость осадков, их коллоидные свойства и т. д.) не позволяют оценить многих важных особенностей образования и старения химических осадков.

В начале нашего века понятия о химическом осаждении и кристаллизации рассматривали как синонимы. Лишь после работ Веймарна, Кольшюттера, Кольтгоффа, Фейткнехта, Тананаева, Алимарина, Клячко и других исследователей взгляд на химическое осаждение изменился. Осаждение, в отличие от кристаллизации, стали рассматривать как физико-химический процесс. Общими для кристаллизации и осаждения являются закономерности образования и роста зародышей твердой фазы.

Согласно систематике Ормонта (1936 г.) различают четыре генетических типа образования кристаллов. В основе первых двух типов лежат процессы кристаллизации, не сопровождающиеся одновременно химическими реакциями возникновения вещества кристаллов. Тип I характерен для процессов кристаллизации в однокомпонентных системах, тип II — в двух- или поликомпонентных системах. Типы III и IV отличаются тем, что одновременно с образованием кристаллов идет химическое взаимодействие.

Для типа III характерны два вида химического взаимодействия:

1) реакция протекает в реакционном объеме, как например

$$NH_3 + HCl \longrightarrow NH_4Cl \qquad (2.1)$$

$$Ba^{2+}\cdot aq + SO_4^{2-}\cdot aq \longrightarrow BaSO_4 + aq \qquad (2.2)$$

2) реакция протекает на поверхности кристалла, а в более общем случае на стенке сосуда (фарфор, стекло и т. п.).

Тип IV характеризуется тем, что кристаллы образуются (из аморфного вещества или кристаллов другого химического состава) в результате процесса диссоциации

$$2Cr(OH)_3 \longrightarrow Cr_2O_3 + 3H_2O \qquad (2.3)$$

или синтеза

$$CaCl_2 + 8NH_3 \longrightarrow CaCl_2\cdot 8NH_3 \qquad (2.4)$$

Вследствие этого основные закономерности образования кристаллов присущи и химическим осадкам. В свою очередь, закономерности зарождения и роста кристаллов являются частью учения о закономерностях зарождения и роста новой фазы.

В сложных системах с осадками переменного состава идет не один, а два последовательных процесса, резко отличающиеся друг от друга. Образование первичного осадка при взаимодействии исходных веществ происходит из первоначально гомогенной среды. Вторичный осадок образуется в результате межфазового взаимодействия первоначального осадка с маточным раствором — это процесс гетерогенный.

РАЗВИТИЕ КАЧЕСТВЕННЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О МЕХАНИЗМЕ ЗАРОЖДЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ

В развитии взглядов на механизм зарождения кристаллов были следующие этапы [46—49].

Началом научного исследования в этой области послужили открытия Фаренгейтом в 1725 г. явления переохлаждения воды и Ловитцем в 1795 г. существования пересыщенных растворов. В 1813 г. Гей-Люссак обнаружил, что при доступе воздуха к пересыщенным растворам наступает их кристаллизация, а Виоллет и Жерне в 1865 г. показали, что кристаллизация возникает от действия взвешенных в воздухе твердых частиц.

Известность приобрели взгляды Де-Коппе о спонтанном механизме зарождения кристаллов. Развивая свои представления, он в 1875 г. предположил, что в кристаллизующемся растворе находятся различные молекулы, отличающиеся по величине кинетической энергии. В спонтанном зарождении кристаллов могут принимать участие лишь те молекулы, которые имеют кинетическую энергию, лежащую в некоторых узких пределах, характерных для каждого вещества.

Яффе в 1903 г. установил, что величина критического пересыщения может быть сильно повышена при предварительной фильтрации раствора.

Ла-Мери и Дайнгар, используя метод гомогенного осаждения, изучили в 1951 г. процесс выделения сульфата бария в присутствии ионов бария. Они пришли к заключению, что образование и выпадение осадка сульфата бария не зависит от концентрации ионов бария и определяется некоторой критической степенью пересыщения раствора.

Проводя позднее аналогичное исследование, Коллинз и Лейнуибер показали зависимость критической степени пересыщения от чистоты использованных растворов реагентов. Они не наблюдали образования центров кристаллизации в гомогенной фазе и зародыши кристаллов сульфата бария возникали на посторонних центрах. В 1957 г. Нильсен подтвердил это и обнаружил, что центры образовывались большей частью на стеклянных стенках кристаллизатора.

С взглядами Де-Коппе перекликаются взгляды Оствальда. По представлениям Оствальда, высказанным в 1897 г., пересыщенный раствор может находиться в зависимости от степени пересыщения в метастабильном или лабильном состоянии. При увеличении пересыщения раствора выше предела метастабильности он переходит в лабильное состояние и становится способным к спонтанной кристаллизации.

Тамманн в 1929 г. развил теорию зарождения кристаллических зародышей, основанную на качественных представлениях о наличии в каждой жидкости двух видов молекул — неактивных «изотропных» и активных «анизотропных». Они находятся в подвижном равновесии и способны к взаимным переходам в зависимости от температуры жидкости. Кристаллы могут быть образованы только «анизотропными» молекулами.

Следует отметить противоречивые оценки теорий Тамманна и Де-Коппе. Фукс в 1935 г. полностью отверг представления Де-Коппе и Тамманна о зарождении кристаллов, а Сирота [50] считает, что в их теориях содержалась значительная доля истины.

Кюстер в 1903 г., исходя из представлений о спонтанном образовании центров кристаллизации, попытался теоретически обосновать механизм зарождения кристаллов при условии, что возникающий кристалл находится в равновесии с маточной жидкостью. Равновесие приводит к существованию определенного соотношения между размерами равновесного кристаллика и степенью пересыщения раствора: с увеличением пересыщения размер кристаллика уменьшается до некоторого минимального предела, при котором в кристаллике (названного Кюстером «примитивным») содержится наименьшее число атомов, достаточное для построения кристаллической ячейки. Образовавшийся «примитивный» кристаллик в зависимости от концентрации маточного раствора может расти или растворяться.

Теория Кюстера не давала ответа на вопрос о механизме образования самих «примитивных» кристалликов, но в некотором роде она была преддверием к современным теориям кристаллизации.

Дальнейшее развитие взглядов Кюстера содержится в работе выдающегося физикохимика Габера (1922 г.). Выдвинутые им представления об образовании твердой фазы в сильнопересыщенных растворах имеют тем больший интерес, что он рассматривал условия образования аморфных (рентгеноаморфных) и кристаллических химических осадков.

Исходя из некоторых аспектов работы Смолуховского (1916 г.) о коагуляции коллоидных частиц под действием флюктуаций в слабопересыщенных растворах, Габер приходит к выводу о том, что в сильнопересыщенных растворах форма образующегося осадка зависит от соотношения скорости агрегации и скорости ориентации молекул. Образующиеся в начальной стадии химического осаждения первичные частицы представляют собой нестабильные агрегаты. Переход их в более стабильное состояние идет также под воздействием двух конкурирующих процессов — агрегирования и ориентации. Если степень пересыщения раствора велика, то скорость агрегирования выше скорости ориентации частиц, и осадок получается аморфным, например H_2SiO_3, $Ti(OH)_4$.

Скорость ориентации различна у разных веществ и тем больше, чем сильнее дипольный характер молекул осадка. Осадки $AgCl$, CaC_2O_4, $MgNH_4PO_4$ имеют большую скорость ориентации, превышающую скорость агрегирования, и выделяются в кристаллическом виде.

Скорость ориентации у гидроксидов металлов понижается с увеличением валентности металла. Если осадки $Cd(OH)_2$, $Zn(OH)_2$ выпадают в кристаллическом виде, то осадки $Fe(OH)_3$ и в большей степени $Ti(OH)_4$, $Th(OH)_4$ получаются рентгеноаморфными.

К сожалению, Габер в своей работе ограничился качественной характеристикой своих взглядов и больше к этому вопросу не возвращался.

Оценивая вклад в изучение процесса образования кристаллов, внесенный работами Ловитца, Де-Коппе, Кюстера, Тамманна и Габера, следует отметить, что развитые ими качественные представления послужили основой для дальнейших исследований элементарных процессов зарождения новой фазы.

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ЗАРОЖДЕНИЯ НОВОЙ ФАЗЫ

Научные представления об элементарных процессах зарождения новой фазы были впервые даны Гиббсом. Он рассматривал изолированную систему как относительно устойчивую, если для некоторых конечных изменений ее состояния приращение энтропии больше нуля. Систему можно вывести из такого состояния посредством затраты некоторой работы A, которая является мерой устойчивости рассматриваемой системы. Для объяснения явлений образования новой фазы он ввел понятие о зародыше. Согласно этому понятию, зародыш является фазой, которая находится в равновесии со средой, пересыщенной по отношению к данной фазе и имеющей бесконечно большие размеры, по сравнению с зародышем.

Проиллюстрируем полученные Гиббсом результаты на примере образования новой фазы в виде кристаллического зародыша.

Понятие о кристаллическом зародыше простой формы связано с уравнением Гиббса — Томсона:

$$\ln\frac{P_{r_з}}{P_\infty}=\frac{2\sigma M}{r_з\rho kT} \qquad (2.5)$$

где $P_{r_з}$ — давление пара, находящегося в равновесии с зародышем; P_∞ — давление пара над бесконечно большим кристаллом; σ — удельная поверхностная энергия на грани кристалла; M — молекулярная масса вещества; $r_з$ — радиус вписанной в кристалл сферы; ρ — плотность вещества зародыша; k — константа Больцмана.

При образовании кристаллического зародыша, находящегося в равновесии с жидкой фазой, он должен, по Гиббсу, иметь минимум свободной поверхностной энергии (при данном объеме):

$$G=\sum_{i=1}^{n}F_i\sigma_i=\min \qquad (2.6)$$

где F_i — площадь i-й грани; σ_i — удельная поверхностная энергия на i-й грани.

Работа образования кристаллика равна $^1/_3$ свободной поверхностной энергии всех его граней:

$$A=\frac{1}{3}\sum_{i=1}^{n}F_i\sigma_i \qquad (2.7)$$

Представления Гиббса не были оценены по достоинству его современниками и лишь через 50 лет получили дальнейшее развитие в трудах Фольмера (1922—1939 гг.), который задался целью выяснить физический смысл границ метастабильности, исходя из теории флюктуации, развитой в работах Эйнштейна и Смолуховского.

По теории флюктуации, под термодинамическим равновесием понимается также состояние изолированной системы, находящейся во взаимодействии с окружающей средой, при котором ее энтропия не остается постоянной величиной, а непрерывно и беспорядочно изменяется (флюктуирует) в незначительных пределах, не превышая максимального значения. Также не остаются постоянными на отдельных участках системы ее параметры (температура, давление, концентрация, плотность и др.), а флюктуируют около своих нормальных средних значений.

Эти положения, как показал Эйнштейн, основываются на принципе Больцмана, связывающего энтропию S и вероятность системы соотношением

$$S=k\ln W+C \qquad (2.8)$$

где k — константа Больцмана; W — вероятность состояния, соответствующая данному значению энтропии; C — константа.

Данное соотношение дает вероятность некоторого состояния системы, если известна ее энтропия:

$$W=C\exp(S/k) \qquad (2.9)$$

Фольмер выяснил физический смысл понятия о границе метастабильности при образовании новой фазы, рассматривая этот процесс как флюктуационный. Вероятность образования агрегатов — зародышей критических размеров — сильно возрастает с ростом пересыщения и только начиная с известной степени пересыщения, являющейся границей метастабильности, зародыш, достигший в результате флюктуации критического размера, начинает расти. Переход из метастабильного состояния тормозится необходимостью преодолеть энергетический порог, обусловленный образованием новой фазы, обладающей свободной поверхностной энергией. На преодоление энергетического порога должно быть затрачено некоторое количество энергии активации.

Фольмер, первым из ученых, привлек к объяснению роста кристаллов процессы адсорбции. Им были введены очень важные понятия о двух- и трехмерных зародышах критических размеров и об их роли в построении новой твердой фазы. Рост трехмерных зародышей происходит при образовании на их поверхности двухмерных зародышей, составляющих адсорбционный слой, который расположен на границе раздела твердой и жидкой фаз.

Для величины двухмерного зародыша и равновесного давления действительна связь по уравнению, аналогичному уравнению Гиббса—Томсона

$$\ln\frac{P_{r_з}}{P_\infty}=\frac{\chi M}{r_з\rho\delta RT} \qquad (2.10)$$

где $r_з$ — радиус вписанной в двухмерный кристалл окружности; $P_{r_з}$ — давление пара над зародышем радиуса $r_з$; P_∞ — давление пара над бесконечно большим кристаллом; χ — поверхностная энергия; M — молекулярная масса вещества; ρ — плотность зародыша; δ — толщина двухмерного зародыша; R — газовая постоянная; T — температура.

Необходимым условием для существования равновесной формы двухмерного зародыша будет минимум поверхностной энергии при постоянной площади

$$\sum L_i\chi_{i\,\min} \qquad (2.11)$$

где L_i — длина i-й стороны; $\chi_{i\,\min}$ — минимальная поверхностная энергия на единицу длины.

В этом случае одинаковы вероятности присоединения и отделения одного ряда на поверхности двухмерного зародыша, т. е. равновесия двух взаимнопротивоположных процессов (роста зародыша и его растворения).

Рассматривая кинетику процессов образования новой фазы, Фольмер свел линейную скорость кристаллизации к скорости

образования двухмерных зародышей. Выражение для нее он нашел, исходя из формального утверждения, что скорость образования зародыша должна быть пропорциональной $\exp(-G/kT)$.

Подставляя для G ее выражение из формулы Гиббса (2.7), он нашел для I — числа зародышей, образующихся в единице времени и в единице объема:

$$I = A \exp(-G/kT) = A \exp(-F\sigma/3kT) \quad (2.12)$$

В дальнейшей разработке и обосновании теории Фольмера значительный вклад был сделан работами Косселя в 1934 г., Странского в 1928 г. и их сотрудников.

Коссель ввел для объяснения роста кристаллов понятие об атомномолекулярных свойствах поверхности образующейся твердой фазы. Он впервые показал, что если новая фаза кристаллическая, то она образована путем наслаивания на поверхность любой грани растущего кристалла «плоских» или двухмерных зародышей. Скорость наслаивания новых слоев на разные грани кристалла будет различной, а поэтому и форма кристаллов далекой от термодинамически равновесной. Растущий кристалл приобретает правильную форму на более поздних стадиях за счет перераспределения скорости роста граней путем таяния одних и ускоренного роста других граней.

Странский и Каишев в 1935—1939 гг. разрабатывали количественную теорию образования зародышей и роста кристаллов на основе изучения элементарных процессов. Рассматривая на схематизированных моделях условия равновесия двух взаимопротивоположных процессов (роста и растворения кристаллов) для двух- и трехмерных зародышей, они показали существование энергетического порога при отделении или образовании одного слоя кристаллической решетки.

Выведенное ими уравнение имеет более общий характер, чем известное уравнение Гиббса—Томсона, так как оно определяет состояние системы по отношению к любой грани кристалла (как равновесной, так и неравновесной):

$$\ln \frac{P'_{r_3}}{P_\infty} = \frac{(\varphi_{1/2} - \bar{\varphi}_{r_3})}{kT} \quad (2.13)$$

Здесь P'_{r_3} — равновесное давление пара для трехмерного зародыша; $\varphi_{1/2}$ — работа отрыва трехмерного зародыша от положения у полукристалла; $\bar{\varphi}_{r_3}$ — средняя работа отрыва трехмерного зародыша от любой грани кристалла.

Фольмер, Странский и другие рассматривали процессы роста кристаллов на схематизированных моделях, исходя из того, что кристаллическая грань представляет собой идеально ровную плоскость с относительно малыми значениями поверхностной свободной энергии.

Френкель в 1946 г. опроверг это распространенное представление как ошибочное. Он установил, что в процессе роста реального кристалла на его основных гранях в результате тепловых флюктуаций возникают вицинальные грани с несколько повышенной поверхностной энергией Гиббса. Френкель нашел, что поверхность реального кристалла в состоянии статистического равновесия должна иметь грани, обладающие при температурах выше абсолютного нуля некоторой естественной шероховатостью, вследствие процесса мономолекулярного терассообразования. Шероховатость грани определяется средней длиной λ отдельных ступенек или отношением a/λ, характеризующим подъем и опускание микроучастков поверхности грани. Длина ступенек соответствует примерно 100 атомным расстояниям.

С повышением температуры в системе границы ступенек на основной грани не остаются фиксированными, но изменяются со временем. Происхождение этих изменений, осуществляемых только путем последовательного присоединения или отнятия атомов, объясняются, по мнению Френкеля, наличием изолированных атомов, способных перемещаться по поверхности каждой ступеньки независимо друг от друга. Механизм движения изолированных атомов, их поверхностного ползания включает адсорбцию атомов на поверхности ступенек с образованием отдельной фазы и непрерывный межфазовый обмен, приводящий к удлинению или сокращению ступенек.

Концентрация изолированных атомов в адсорбированном состоянии равна

$$n' = n \exp(-W/kT) \quad (2.14)$$

где n — поверхностная концентрация атомов в конденсированной фазе.

Коэффициент самодиффузии изолированных атомов, образующих адсорбированную фазу, выражается уравнением

$$D' = \frac{a^2}{\tau_0} \exp(-\Delta Q/kT) \quad (2.15)$$

где a — постоянная кристаллической решетки; τ_0 — период колебаний в направлении, параллельном поверхности; ΔQ — энергия активации, необходимая для перехода на соседнее место.

Среднее время, в течение которого адсорбированный атом связан с одним и тем же положением равновесия, определяется как:

$$\tau = \tau_0 \exp(-\Delta Q/kT) \quad (2.16)$$

Возможны два варианта движения ступенек, рассматриваемых с кинетической точки зрения как род броуновского движения. В условиях статистического равновесия наблюдаются флюктуации в расположении ступенек на грани кристалла, которые можно трактовать как род диффузионного движения границ ступенек.

При отсутствии статистического равновесия преобладает одностороннее движение границ ступенек, приводящее к изменению формы кристалла.

Теоретическое представление Френкеля о движении изолированных атомов по поверхности растущего кристалла прочно вошло в физику твердого тела. В настоящее время для экспериментального исследования роста двухмерных кристаллов была использована автоэмиссионная микроскопия [17]. С ее помощью удалось наблюдать одномерное перемещение атомов на несимметричной грани (112) в объемно-центрированной кубической решетке. Движение мигрирующих атомов приводит к росту грани с двух сторон и к изменению формы растущего кристалла.

Суммируя работы своих предшественников, Френкель в 1939 г. предложил свою теорию зарождения новой фазы, которое обусловлено гетерофазными флюктуациями и предпереходными состояниями. Согласно его теории, зародыши новой фазы появляются в пределах старой еще до достижения термодинамического равновесия между обеими фазами (при плоской поверхности раздела).

В случае унарных систем (однофазных) исходная фаза стремится полностью перейти в новую, а в случае бинарных (химически сложных) — частично.

Вероятность образования флюктуаций как гомофазных, так и гетерофазных, выражается общей формулой

$$P = A \exp(-\Delta\Phi/kT) \qquad (2.17)$$

где A — константа; $\Delta\Phi$ — увеличение термодинамического потенциала системы из-за появления данной флюктуации.

В случаях, когда гетерофазные флюктуации приводят к образованию в пределах практически однородной жидкой фазы (1) зародышей твердой фазы (2), переход $1 \to 2$ в системе описывается, по Френкелю, уравнением

$$\mu_2(T) - \mu_1(T) = \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T} - \frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)(T - T_0) = -(S_2 - S_1)(T - T_0) \qquad (2.18)$$

где S_1 и S_2 — удельные энтропии соответствующих фаз при $T = T_0$; μ_1 и μ_2 — химические потенциалы частиц в фазах 1 и 2.

С учетом, что теплота перехода выражается уравнением

$$L_{1-2} = -T_0(S_1 - S_2) \qquad (2.19)$$

конечное выражение приобретает вид:

$$\mu_2(T) - \mu_1(T) = \frac{L_{1-2}}{T_0}(T - T_0) \qquad (2.20)$$

Следовательно, при температуре термодинамического равновесия перехода $1 \to 2$ между фазами не происходит. Переход начинается при небольшом отклонении от равновесия из-за пересыщения раствора при охлаждении. Гетерофазные флюктуации вблизи области перехода $1 \to 2$ приводят к наличию в жидкости зародышей

различного размера, непрерывно возникающих и уничтожающихся. С возрастанием вероятности гетерофазных флюктуаций увеличивается микронеоднородность системы.

При фазовых превращениях рост зародышей и достижение ими критических размеров тормозится необходимостью затраты некоторой энергии активации для перехода частиц через образуемую поверхность раздела фаз.

Энергия активации может быть определена из температурной зависимости коэффициента диффузии растворенного вещества

$$D = B \exp(-E/kT) \qquad (2.21)$$

где E — энергия активации; B — константа.

Скорость перехода $1 \to 2$ определяется уравнением:

$$K = C \exp[-(E + \Delta\Phi)/kT] \qquad (2.22)$$

Максимальная скорость перехода определяется из выражения:

$$K_{max} = A \exp[-2\beta x/kT(1-x)^3] \qquad (2.23)$$

Здесь

$$x = \frac{T_1}{T_0}; \quad \beta = \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{\alpha^3}{L^2} \qquad (2.24)$$

где L — теплота перехода.

Если K_{max} невелико, то фазовый переход $1 \to 2$ с образованием центров зарождения новой фазы будет проходить со столь малой скоростью, что система будет находиться в метастабильном состоянии.

Френкель в 1945 г. выдвинул представление о наличии у ионных кристаллов электрической структуры в виде двойных электрических слоев на их поверхностях, которое получило экспериментальное подтверждение в работах ряда исследователей [51—55].

В теориях Косселя, Странского придавалось особое значение роли геометрического рельефа поверхности в образовании зародышей. Однако экспериментально было показано [53—55], что решающее значение в этом процессе имеют не геометрические свойства, а дефектность структуры реальных кристаллов, определяющая электрические свойства различных участков их поверхностей. Согласно данным Дистлера [55], геометрический рельеф поверхности воздействует на образование и рост зародышей через электрический рельеф, состоящий из активных точечных дефектов. Применение методов декорирования в электронной микроскопии для изучения роста кристаллов позволило установить, что зародыши возникают на электрически активных точечных дефектах, которые образуют узлы сетчатого строения электрической структуры реальных кристаллов. В образовании сетчатого строения важную

роль играют гидроксильные ионы и молекулы воды, облегчающие миграцию частиц. Френкелевская миграция (ползание) частиц совершается с максимальной скоростью на отрицательно заряженных участках поверхности.

Некоторые положения, которые выдвинули и защищали Френкель и другие исследователи, подвергались экспериментальной проверке и критике [56—60]. Так, было показано наличие принципиальных расхождений между экспериментальными данными и требованиями теории. В частности, согласно теории для скорости образования зародышей и линейной скорости кристаллизации требовались более высокие значения пересыщения, чем полученные в эксперименте. Было установлено, что для роста реального кристалла достаточны небольшие пересыщения (1% и ниже), при которых вероятность образования двухмерных зародышей крайне мала.

Бартон, Кабрера и Френк [56] отказались от представления о роли тепловых флюктуаций при рассмотрении условий образования шероховатой структуры поверхности растущего кристалла в границах невысоких пересыщений. Они пришли к выводу, что тепловые флюктуации способны вызвать образование ступенек (молекулярную шероховатость) на гранях лишь при температурах, близких к температуре плавления вещества кристалла.

Френк (1949 г.) для объяснения механизма роста кристаллов при небольших пересыщениях предположил, что реальные кристаллы имеют дефекты строения, приводящие к образованию ступенек на их растущих гранях без возникновения и участия в этом процессе двухмерных зародышей. Одним из таких распространенных дефектов строения кристаллов являются дислокации. Леммлейн [47] впервые указал на возможность дислокационного спирального роста кристаллов без образования двухмерных зародышей. В настоящее время дислокационная теория роста кристаллов является достаточно разработанной. Следует отметить, что применимость дислокационной теории ограничена определенными границами пересыщения.

С развитием теории кристаллизации детализируется понимание роли поверхностных факторов в механизме роста кристаллов, включая понятия о естественной шероховатости, аморфизированности и дефектности поверхности растущего кристалла и др.

ГЕТЕРОГЕННОЕ ЗАРОЖДЕНИЕ НОВОЙ ФАЗЫ

Развитие исследований гетерогенных систем основано на изучении химических и морфологических свойств новой твердой фазы в зависимости от локализации процессов возникновения на межфазовых поверхностях (топохимическое образование новой твердой фазы) и исследовании кристаллохимических превращений твердой фазы на подложке или на границе двух фаз.

Топохимическое образование новой твердой фазы

Курнаков [61], взяв за основу определения фазы формулировку Гиббса, указал, что непосредственным объектом химического или физико-химического исследования реальной действительности является фаза.

Оствальд в 1904 и 1909 г., основываясь на правиле фаз, развил концепцию, по которой химический элемент гилотропен * в отношении любых термодинамических переменных, а химическое соединение гилотропно в определенных термодинамических условиях. Тем самым существование индивидуальных химических соединений гарантировалось лишь на основании правила фаз, и в учении о фазах не делалось принципиального различия между телами постоянного и переменного составов.

Существование ионных кристаллов и различное отношение веществ молекулярного и ионного строения к изменению своего состава показало недостаточность классического определения фазы **. Действительно, незначительное изменение состава в молекулярных органических веществах (парафин → олефин) ведет к образованию нового индивидуального вещества и тем самым к возникновению новой фазы. В случае же неорганических веществ небольшое изменение в составе ($FeS \rightarrow Fe_{0,9}S$) не вызывает появления новой фазы.

Для реальной твердой фазы при одном и том же химическом составе и типе кристаллической решетки характерно различие в свойствах в зависимости от способов и условий ее образования (см. гл. 3). Правило фаз, рассматривая вещество независимо от его строения и давая макроскопическую характеристику его поведения, не позволяет предугадать возможные фазовые переходы, обусловленные различием в строении реальных твердых тел.

Реальное химическое гомогенное твердое тело обладает индивидуальными физико-химическими свойствами, вызванными наличием микронеоднородностей (активных центров) на внешней поверхности тела.

Исследования вопросов, связанных с зарождением новой твердой фазы, пошли в дальнейшем по двум направлениям. Одно направление исследований исходило в основном из теоретических представлений о фазе. Другое направление исследований связано с отказом от чисто термодинамического подхода к оценке роли фазовых поверхностей. Оно основывается на достижениях теории строения реального кристалла: структурно-химических представлениях, учитывающих особенности поведения твердых тел в химических реакциях, вызванных процессами перестройки исходной

* Гилотропным называют химическое соединение или элемент, который нельзя разделить на компоненты в данных физико-химических условиях.

** Фаза — совокупность гомогенных частей гетерогенной системы, обладающих одинаковыми составом и термодинамическими свойствами.

кристаллической решетки, степенью упорядоченности решетки, а также степенью дисперсности твердых частиц, наличием микротрещин и других дефектов поверхности.

Используя указанные представления о свойствах поверхности твердых тел, Ф. Кольшюттер в 1918—1929 гг. установил, что, когда в результате химической реакции с участием твердых веществ образуется новая твердая фаза, физико-химические свойства поверхности исходных веществ специфически влияют на течение реакции и свойства конечных продуктов. Эти реакции локализированы на отдельных участках его поверхности и носят характер «местных (топохимических реакций)».

Выражение «топохимическая реакция» является техническим термином и понятие это не совпадает с понятием «гетерогенная реакция», как предполагал в 1928 г. Шваб.

Другую формулировку, более общую, в 1938 г. дал Рогинский: «при химических реакциях, сопровождающихся исчезновением или возникновением твердых тел, обычно наблюдается локализация процессов на межфазовых поверхностях, давшая основание для ведения понятия о пространственно связанных или топохимических реакциях».

Ф. Кольшюттером была дана дальнейшая дифференциация понятия о топохимических реакциях в зависимости от характера и прочности локальной связи. Они подразделены на ярко выраженные («идеальные») и ослабленные топохимические реакции. Последние наблюдаются в тех случаях, когда наряду с основным топохимическим процессом идут вторичные физические или химические процессы.

По Г. Кольшюттеру (1934 г.), при реакциях, которые происходят внутри или на внешней поверхности твердого тела, имеет существенное значение два рода влияний, которые были им обозначены как «фактор вещества» и «фактор формы». Фейткнехт в 1939 г., исследуя действие «фактора вещества» на образование различных основных солей и гидроксидов, показал, что между ними действительно существует тесная структурная связь (см. гл. 5).

По Рогинскому (1938 г.), каждая топохимическая реакция складывается из последовательности химических и кристаллизационных стадий. Для кинетики топохимических процессов весьма важно определить лимитирующую стадию процесса образования или исчезновения твердой фазы. Основным условием осуществления топохимического процесса зарождения новой фазы является превышение изобарного потенциала системы равновесного значения. С учетом этого условия было предложено называть системы, удаленные по химическим или структурным причинам от равновесия, пересыщенными. Вблизи от равновесия возможен рост имеющихся зародышей новой твердой фазы с образованием стабильного продукта реакции.

В развитии топохимического процесса до появления зародышей новой фазы исключительно велика роль активных центров. Если

топохимическая реакция протекает вдали от равновесия, создаются условия для образования новых зародышей и с момента их зарождения роль активных центров уменьшается. При очень больших пересыщениях образуется аморфный нестабильный продукт.

Ерофеев в 1940 г. показал, что с материнской фазой контактирует аморфный продукт, который лишь на некотором расстоянии от нее переходит в кристаллическое состояние. Современные представления о механизме кристаллизации учитывают наличие явлений аморфизации поверхности растущего кристалла [62].

Топохимические процессы обладают кинетическими особенностями — автокатализом и «импедансом». Автокатализ (самоускорение реакции) начинается после некоторого индукционного периода, а скорость к концу процесса снижается из-за исчерпания исходной фазы. Чтобы автокатализ проходил, необходимо наличие активных центров или зародышей новой фазы, приводящих к самовозбуждению реакции в нестабильной системе.

Явление «импеданса» проявляется в том, что новая фаза, образующаяся в процессе реакции, приводит к пространственному разделению реагентов и к снижению скорости реакции. Это торможение реакции может возникнуть как в начале, так и в ходе процесса.

Топохимические реакции продолжают интенсивно изучаться. Многие вопросы, связанные с характерными особенностями их протекания, остаются дискуссионными. Такое положение определяется в первую очередь тем, что собственно химические реакции в топохимическом процессе осложнены рядом физических явлений: разрушением кристаллической решетки исходной фазы и созданием решетки новой фазы, рекристаллизацией, агрегированием частиц из-за протекания процессов старения в системе, сопутствующими процессами диффузии, адсорбции, десорбции и т. д.

Образование новой твердой фазы при участии модификаторов или подложки

Для гетерогенного кристаллохимического превращения имеет большое значение структура реагирующей исходной твердой фазы. Построение решетки новой фазы на подложке подчиняется принципу ориентационного и размерного соответствия, высказанному Данковым (1943—1949 гг.) первоначально в качественной форме: — химическое превращение на поверхности твердого тела развивается таким образом, чтобы конфигурация атомов исходной твердой фазы сохранялась (или почти сохранялась) и в новой твердой фазе. Возникающая при указанном процессе кристаллическая решетка новой фазы сопрягается с кристаллической решеткой исходной фазы подобными кристаллическими плоскостями, параметры которых отличаются друг от друга минимально.

Дальнейшее изучение Данковым ориентирующего влияния материнской фазы на решетку новой твердой фазы позволило ему

уточнить высказанный ранее принцип: фазовое превращение на поверхности твердого тела протекает в направлении образования новой кристаллической решетки, находящейся в ориентационном и размерном соответствии с кристаллической решеткой исходной поверхности, если энергия деформации ε двухмерной решетки новой фазы меньше работы образования зародыша A. Если же $\varepsilon > A$, то процесс идет независимо от структуры поверхности исходной фазы.

Данков сформулировал также принцип кристаллохимического соответствия, определяющий условия начальных стадий процесса и вывел приближенное соотношение между разностью параметров, сопрягающихся друг с другом плоскостей решетки исходной и конечной фаз

$$\Delta_{max} = \sqrt{\frac{2a\sigma}{c_{11} + c_{12}}} \qquad (2.25)$$

где a — параметр решетки возникающей фазы; σ — удельная поверхностная энергия решетки; c_{11} и c_{12} — модули упругости.

При соблюдении данного соотношения будет происходить ориентированный рост новой фазы относительно исходной, определяемый вероятностями образования двух- и трехмерных зародышей. Соотношение вероятностей этих процессов определяет и наличие предела ориентированного роста новой фазы. Если решетки новой и старой фаз весьма сходны, то развитие идет за счет образования и роста двухмерных зародышей, т. е. часть энергии оказывается выигранной за счет ориентирующих сил материнской фазы.

Если решетки новой и старой фаз имеют различные структуры, ориентирующие силы атомов последней также могут оказывать свое воздействие. При небольшом различии в параметрах обеих решеток ориентирующее воздействие исходной решетки на решетку возникающей новой фазы приводит к ее деформации. Количество затраченной энергии деформации, однако, меньше всей энергии, необходимой для образования трехмерных зародышей.

С увеличением различий в параметрах решеток возрастает энергия деформации и уменьшается эффект от действия ориентирующих сил. В крайнем случае, когда энергия деформации становится больше энергии образования трехмерных зародышей новой фазы, то ее образование происходит самостоятельно без влияния решетки исходной фазы.

Морфологические особенности и степень совершенства структур осадков, а также изменение некоторых свойств могут быть объяснены влиянием малых количеств примесей и включений модификаторов, содержащихся в осадке. Так, по данным [63], если вести осаждение $BaSO_4$ в присутствии аммонийных солей, образуются частицы квадратной формы вместо крестообразной, и поэтому улучшаются фильтрующие свойства осадка.

Для оценки механизма воздействия модификаторов на процесс образования осадков можно использовать классификацию модификаторов, предложенную Сиротой в 1948 г. Учитывая влияние различных модификаторов на химический потенциал исходной фазы, для химических осадков значение могут иметь модификаторы: 1) химически невзаимодействующие и кристаллографически неизоморфные с исходной или новой фазой; 2) химически взаимодействующие с исходной или новой фазой; 3) химически не взаимодействующие, но кристаллографически изоморфные с новой фазой.

На химический осадок могут эффективно действовать лишь модификаторы третьего типа. Их воздействие основывается на наличии близких по структуре и размерам элементов кристаллических решеток модификаторов и новой фазы. Вследствие этого новая фаза может возникнуть, в соответствии с принципом ориентационного и размерного соответствия Данкова, на включении (модификаторе) как на подкладке. В этом случае отпадает необходимость в образовании трехмерного зародыша новой фазы и ее ориентированный рост идет на подложке за счет образования и роста двухмерных зародышей.

Глава 3

ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ ОСАДОК — МАТОЧНЫЙ РАСТВОР

Для получения химических осадков с заранее заданными свойствами и составом, как было показано автором данной книги в работах [64, 65], решающее значение имеет стадия первоначального образования осадка и его взаимодействия с маточным раствором. При этом температура, pH среды, химический состав и другие параметры маточного раствора оказывают сильное влияние на свойства и структуру осадка. Ниже дана характеристика систем осадок—маточный раствор и их классификация.

ПОНЯТИЕ О СИСТЕМЕ ОСАДОК— МАТОЧНЫЙ РАСТВОР И ЕЕ СТАРЕНИИ

Реакции химического осаждения, как правило, (если не приняты специальные меры, например, применение метода гомогенного осаждения) протекают при больших пересыщениях вдали от равновесия. Это создает условия для образования нестабильных осадков с высокоактивными поверхностями из-за несовершенства их структур и наличия в них дефектов, что способствует дальнейшим необратимым структурным изменениям осадков и переходом их в более стабильное состояние.

По определению Кольтгоффа [66], все необратимые структурные изменения, происходящие в осадке после его образования, являются процессом его старения.

В многочисленных исследованиях старение рассматривалось как физический процесс, приводящий лишь к улучшению свойств осадка за счет совершенствования кристаллической решетки, укрупнения частиц, уменьшения поверхности и объема осадка. Поэтому старение относится лишь к осадку, а маточному раствору отводится роль химически инертной среды.

В работах Кольтгоффа (1936—1939 гг.) и Вассермана с сотрудниками [30—33, 64, 65] развит физико-химический аспект старения, учитывающий и физические и химические изменения в системе. Любая система осадок—маточный раствор с момента своего образования подвергается необратимому процессу старения, при котором изменяются свойства, структура, а часто состав осадка и маточного раствора. Поэтому, говоря о системе осадок—раствор, надо учитывать ее изменения во времени благодаря протеканию в системе физико-химических процессов образования и старения.

По определению автора [65], система осадок—раствор представляет собой взаимодействующую гетерогенную систему, имеющую общую поверхность раздела фаз, на которой самопроизвольно и необратимо протекают физико-химические процессы старения системы.

Система осадок—раствор находится, как правило, в контакте с окружающей средой и между ними может протекать химическое взаимодействие. Назовем систему открытой, если она способна к химическому взаимодействию с внешней окружающей средой, и закрытой, если способность к взаимодействию отсутствует. Наряду с этим все системы осадок—раствор можно разделить на сложные, в которых между фазами протекает вторичное химическое взаимодействие, и простые, в которых отсутствуют межфазовые химические реакции.

ОБРАЗОВАНИЕ И СТАРЕНИЕ СИСТЕМЫ ОСАДОК— МАТОЧНЫЙ РАСТВОР

Предыстория системы осадок—маточный раствор

Имеющиеся разрозненные сведения указывают на то, что свойства и структура осадка могут зависеть не только от процесса его образования и старения, но и от условий, в которых находились исходные вещества до контакта и химического взаимодействия. Так, Хюттиг (1935 г.) показывал, что свойства образующихся гидроксидов металлов могут быть различными с зависимости от предшествовавших опыту обстоятельств.

Введение некоторых примесей в исходные растворы может влиять на процесс образования кристаллов и изменять их кристаллохимические свойства в соответствии с принципом Данкова (см. гл. 2). Аналогичный механизм воздействия на кристаллохимические свойства образующегося осадка наблюдается при введении некоторых примесей в исходные растворы реагентов до их контакта и взаимодействия. Известно, например, что обычные химические осадки $BaSO_4$, получаемые в аналитической практике, плохо фильтруются, имеют неблагоприятную кинетику седиментации, а осадок $BaSO_4$, полученный по методу Винклера из среды, содержащей аммонийные соли, фильтруется хорошо. Изучение причины улучшения свойств осадка показало, что оно связано с изменением морфологии кристаллов сульфата бария под действием аммонийных солей.

Согласно электронномикроскопическим данным Шулека, Пунгора и Губы [63], частицы обычных осадков $BaSO_4$ имеют удлиненную крестообразную форму с зазубренными краями, а в присутствии аммонийных солей [2% (масс.) NH_4Cl] кристаллы выделяются в форме квадратных пластин, что способствует легкой фильтрации осадка.

Введение примесей в исходный раствор влияет на процесс получения кристаллов, как правило, в виде дендритов. Этот прием получил название модифицирования. В технологии получения химических осадков модифицирование не нашло до сих пор существенного применения.

Было изучено действие процессов старения исходных растворов, предварительной обработки их фильтрацией, кипячением на физические свойства осадков $BaSO_4$, $SrSO_4$, $BaCrO_4$ и CaC_2O_4 [67, 68]. Показано, что профильтрованные через пористый стеклянный фильтр или свежеприготовленные исходные растворы, полученные из тонкоизмельченных кристаллов, дают, как правило, более дисперсные и с большей скоростью выделяемые из реакционного раствора частицы по сравнению с частицами осадка, полученными из нефильтрованных или постаревших растворов.

Влияние фильтрования растворов связано с уменьшением числа зародышей недиссоциированных на ионы и неполностью растворенных агрегатов, являющихся центрами кристаллизации. Аналогично действует кипячение растворов с последующим охлаждением.

На свойства осадков может оказывать существенное влияние предварительная химическая обработка исходных веществ до их контакта. В качестве примера приведем описанный Позиным [69] способ получения гидроксида магния взаимодействием сульфида бария и хлорида магния с предварительной химической обработкой первого.

При взаимодействии исходных веществ по реакции

$$BaS + MgCl_2 + 2H_2O \longrightarrow BaCl_2 + Mg(OH)_2 \downarrow + H_2S \uparrow \quad (3.1)$$

выпадающий осадок имеет плохие физические свойства из-за наличия в растворе большого количества ионов OH^-, вызывающих мгновенное выпадение большой массы мелкодисперсной твердой фазы. Если предварительно обработать исходный раствор сульфида бария отходящим газом — сероводородом, то образуется гидросульфид по реакции:

$$BaS + H_2S \longrightarrow Ba(HS)_2 \quad (3.2)$$

Гидросульфид при обычной температуре с хлоридом магния не взаимодействует. Лишь при нагревании смеси растворов протекает реакция гидролиза гидросульфида бария:

$$Ba(HS)_2 + 2H_2O \longrightarrow Ba(OH)_2 + 2H_2S \uparrow \quad (3.3)$$

Медленно нарастающая в процессе гомогенного осаждения концентрация ионов OH^- в растворе, не вызывая локальных пересыщений, приводит к образованию компактного осадка гидроксида магния с хорошими технологическими свойствами.

Систематизация имеющихся разрозненных данных о влиянии различных факторов на свойства образующегося осадка привела автора данной книги [65, 1964 г.] к представлению о необходимости выделения в виде отдельного этапа существования систем осадок—раствор их предысторию, т. е. процесс физической и химической обработки исходных веществ до их взаимодействия в реакции осаждения, вызывающий изменения физико-химических свойств образующегося осадка.

Если использование физических приемов обработки исходных растворов для воздействия на свойства образующегося осадка дает заметный эффект, то приемы химической обработки растворов (изменения их состава, введения модифицирующих примесей) дает больше возможностей химику-исследователю и технологу изменять в заданном направлении физико-химические свойства осадков.

Время существования систем осадок—раствор невелико и ограничивается длительностью процессов химического осаждения и старения осадка вплоть до отделения его от маточного раствора для дальнейшей технологической обработки. Каждая система проходит следующие периоды: 1) индукционный; 2) образование и начальное старение системы; 3) старение системы; 4) разложение системы с отделением осадка от маточного раствора.

Индукционный период системы осадок—раствор

При контакте исходных растворов в начальной стадии процесса осаждения реагирующие ионы, образуя молекулы нового вещества, не дают осадка. Промежуток времени, характеризующийся отсутствием видимого развития реакции, называют индукционным периодом. Продолжительность его может быть самой различной. В этот период увеличивается нестабильность раствора, т. е. возникают начальные активные центры в виде активированных комплексов агрегатов молекул, обладающих максимальной потенциальной энергией. Время перехода активных центров в зародыши твердой фазы связано с наличием энергетического барьера, который необходимо преодолеть для создания новой фазовой поверхности в соответствии с известным уравнением Гиббса (гл. 2). Затрата работы идет за счет потенциальной энергии активированных комплексов.

Одновременно затрачивается энергия на полную или частичную дегидратацию ионов, переходящих в активные комплексы из раствора. Ионы в водных растворах связаны с молекулами воды и имеют по две гидратные оболочки.

Согласно Бокрису [70], следует различать «первичную» и «вторичную» гидратные оболочки. Термин «первичная гидратация» применяют к тем молекулам воды, которые находятся в растворе вблизи иона и совершают броуновское движение вместе с ионами. Термин «вторичная гидратация» применяют к тем молекулам воды, которые не входят в первичную оболочку, но удерживаются вблизи иона вследствие электростатического взаимодействия.

Имеется ряд работ, посвященных гидратации ионов. По данным Эйкена (1948 г.), числа молекул воды, гидратирующих ионы, приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Число молекул воды, гидратирующих ионы при 25 °C

Ионы	Молекулы воды		Ионы	Молекулы воды	
	число прочно связанных	общее число		число прочно связанных	общее число
Li^{+}	6,0	10,5	Ca^{2+}	7,9	13,6
Na^{+}	5,6	9,7	Ba^{2+}	7,5	12,8
K^{+}	6,4	11,0	Cl^{-}	6,2	10,5
Rb^{+}	7,0	12,0	Br^{-}	5,9	9,8
Mg^{2+}	8,0	14,0	I^{-}	5,8	7,5

Рост активных центров сопровождается выделением энергии при создании элементов кристаллической решетки и поглощением энергии из-за дегидратации ионов. Первый процесс ведет к уменьшению энтропии системы, а второй — дегидратация — из-за возрастания беспорядка молекул воды — к увеличению энтропии. Поэтому при определенном критическом размере активного центра свободная энергия становится максимальной. До появления твердых частиц новой фазы, способных создать фазовую поверхность, роль активных центров в развитии процесса исключительно велика.

При химической индукции в реагирующей системе незначительно развивается построение решетки новой твердой фазы, что в итоге приводит к самовозбуждению реакции, т. е. к ее «спонтанному» возникновению и скачкообразному росту скорости реакции.

Согласно Акулову [71], скорость генезиса гомогенных реакций в период химической индукции описывается уравнением *

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\alpha (1 - \alpha)}{\tau - t (1 - \alpha)} \tag{3.4}$$

где α — объем новой фазы, в долях единицы; $(1 - \alpha)$ — объем исходной фазы; t — время, в течение которого система находится в неустойчивом состоянии; τ — период индукции.

Анализ уравнения показывает, что реакция не идет в течение некоторого промежутка времени, пока t не достигнет по значению τ. В этот критический момент скорость реакции меняется скачкообразно и получает некоторое конечное значение.

Продолжительность химической индукции, которая может быть различной для каждой системы, экспериментально изучена на ряде примеров химического осаждения. Время индукции зависит от природы образующегося соединения, от концентрации растворов, от применяемого метода осаждения и от условий массопереноса, происходящего по механизму конвективной диффузии. Так,

* Будем считать, что уравнение гомогенных реакций справедливо для гетерогенных случаев, если новая фаза распылена в старой в виде отдельных молекул.

например, при гомогенном осаждении, в сравнении с обычно применяемым методом осаждения, индукционный период относительно велик из-за того, что число посторонних центров кристаллизации соответственно меньше.

Нильсен [72] предложил эмпирическое уравнение, характеризующее продолжительность периода индукции t_i при осаждении различных веществ, в зависимости от природы осаждаемого вещества и концентрации реакционной смеси

$$t_i C_0^n = K \tag{3.5}$$

где C_0 — начальная концентрация реакционной смеси; K, n — константы, полученные экспериментальным путем.

Из уравнения Нильсена следует, что продолжительность индукционного периода обратно пропорциональна n-й степени концентрации раствора. По данным различных авторов, значения показателя n для CaC_2O_4, $BaSO_4$, $AgCl$ и CaF_2 соответственно равны 3,3; 4,0; 5,0; 9,0.

Джонсон, О'Рурк [73] исследовали характерные особенности индукционного периода на примере осаждения сульфата бария из весьма разбавленных растворов. Они установили, что продолжительность индукционного периода обратно пропорциональна, а скорость образования активных центров прямо пропорциональна концентрации в четвертой степени. Отсюда ими был сделан вывод, что общее число центров кристаллизации не должно зависеть от концентрации, а скорость их образования должна оставаться постоянной в продолжение всего периода индукции. Следовательно, в течение всего этого периода должно идти как образование активных центров, так и их рост.

Христиансен и Нильсен [74], основываясь на связи продолжительности индукционного периода у различных осадков с невысоким порядком (3—9 степени) реакции образования активных центров, нашли, что центры критического размера кристаллизации содержат небольшое число ионов. Так, например, в критических центрах Ag_2CrO_4, $BaSO_4$ и CaF_2 находятся соответственно 6, 8 и 9 ионов. Число ионов не зависит от степени пересыщения раствора. Это не совпадает с данными Тернбулла (1949 г.). В свою очередь, Джонсон и О'Рурк [73] подтвердили данные Христиансена—Нильсена, найдя, что в критическом центре $BaSO_4$ содержится 4 иона. Несколько позже Клейн, Гордон [76] определили, что при осаждении $BaSO_4$ состав образующегося критического центра соответствует формуле $[Ba_4(SO_4)_3]^{2+}$.

Образование небольших критических центров еще не создает поверхности раздела фаз, т. е. они не являются новой фазой. Однако в конце индукционного периода активные центры критических размеров способны к самопроизвольному росту и срастанию в агрегаты, давая начало зародышам новой твердой фазы. На кинетику образования твердой фазы наибольшее влияние оказывает дальнейший рост зародышей [77]. Их образование

удовлетворяет условиям, сформулированным Гиббсом, Фольмером и др.

Поведение зародышей определяется условиями, которые складываются при повышении концентрации ионов в насыщенном растворе при химическом взаимодействии.

Согласно принципа Нернста, в насыщенных растворах число молекул, находящихся в растворе при данной температуре, есть величина постоянная. Если концентрация ионов в растворе превысит произведение растворимости, то будет выпадать осадок.

Образование и начальное старение системы осадок—раствор

Переход границы растворимости и образование первичных частиц — решающая стадия процесса химического осаждения. Объединение атомов или молекул в первичные твердые частицы дает или закономерное, или беспорядочное расположение их в пространстве в зависимости от природы атомов и характера сил притяжения между ними. Сильное действие оказывает и окружающая среда — растворитель (вода) и растворенные вещества.

По Габеру (гл. 2), можно воздействовать на структуру частиц образующегося осадка (кристаллическую или аморфную) путем быстрого или постепенного перехода через границу растворимости, в зависимости от соотношения между скоростями ориентации частиц и их агрегации.

Следует отметить, что в осадке могут присутствовать частицы в двух структурных состояниях, так как рентгеновские исследования показали, что разница между кристаллическим и рентгеноаморфным состояниями часто обусловлена не структурными различиями, а лишь степенью дисперсности частиц. Реальные осадки, как правило, полидисперсны. Если в начале формирования частиц осадка их полидисперсность обусловлена неодновременностью образования критических зародышей, то в конце этого этапа она вызвана различием в скоростях роста мелких и крупных частиц [78].

Степень дисперсности частиц осадка, согласно Веймарну (1908 г.), определяется так называемым коэффициентом формы осадка

$$N = \frac{P}{L} \qquad (3.6)$$

где P — количество вещества в единице объема, выделяющегося в виде твердой фазы в единицу времени; L — растворимость вещества в единице объема при данных условиях.

Основными типами взаимодействия осадок—раствор являются: 1) воздействие компонентов маточного раствора на полноту осаждения осадка; 2) старение осадка в контакте с маточным раствором.

Воздействие компонентов маточного раствора на полноту осаждения

На полноту осаждения влияют, в основном, физические (размер частиц осадков, солевой эффект) и химические факторы (pH среды, присутствие в маточном растворе комплексообразователей и общих ионов).

Все осадки растворимы в большей или меньшей степени. Вследствие этого между осадком и маточным раствором существует подвижное равновесие. В простейших случаях, например в отсутствие комплексообразователей и избытка общих ионов, растворимость осадка можно приближенно оценить, используя произведение растворимости.

Имеется взаимосвязь между растворимостью осадка и размерами частиц, его составляющих. Растворимость заметно повышается у очень мелких частиц ($r < 1$ мкм). Повышенную растворимость имеют свежеосажденные осадки в течение короткого времени — пока происходит рост частиц. Так, по данным Мея и Кольтгоффа (1948 г.), мелкие частицы осадка хромата свинца действительно обладают повышенной растворимостью (табл. 3.2). Количественно зависимость поведения различных осадков от размера частиц описывается уравнением Оствальда—Фрейндлиха.

Таблица 3.2

Зависимость растворимости хромата свинца от размера частиц

Хромат свинца	Время встряхивания, мин	Рассчитанный радиус частиц, мкм	Растворимость, $L \cdot 10^4$, моль/л
Свежеосажденный, содержащий мелкие частицы	1	0,086	2,10
	20	0,28	1,41
Постаревший	1	—	1,30
	1440	0,45	1,28

Мей и Кольтгофф нашли, что с уменьшением размера частиц их растворимость увеличивается, достигая максимума, а затем снижается. Однако максимум растворимости связан не только с определенным размером частиц исследуемого осадка. Известно, что в зависимости от условий осаждения изменяется электрический заряд поверхности осадков, что связано с размером частиц и степенью совершенства их структуры.

Наличие в маточном растворе электролитов, не имеющих общих ионов с осадком, изменяет условия подвижного равновесия между осадком и раствором и повышает его растворимость (табл. 3.3). Это явление, называемое солевым эффектом, связано с увеличением ионной силы раствора.

Таблица 3.3

Влияние солевого эффекта на растворимость осадков

Соединение	Мольная растворимость в воде	0,01 *M* раствор электролита	Мольная растворимость в растворе	Солевой эффект
AgCl	$1,278 \cdot 10^{-5}$	K_2SO_4	$1,55 \cdot 10^{-5}$	1,21
AgCl	$1,278 \cdot 10^{-5}$	KNO_3	$1,43 \cdot 10^{-5}$	1,11
$Ba(IO_3)_2$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$MgCl_2$	$6,2 \cdot 10^{-4}$	1,38

Ионная сила раствора описывается [4, 79] уравнением

$$\mu = \frac{1}{2}\sum C_i Z_i^2 \quad (3.7)$$

где C_i — молярность раствора; Z_i — заряд i-го иона в данном растворе.

При подсчете ионной силы раствора суммируются все ионы, положительные и отрицательные. Ионная сила пропорциональна концентрации данного электролита в растворе. Чем выше растворимость осадка, тем сильнее влияет ионная сила раствора на его растворимость.

Действие посторонних электролитов на растворимость осадков сравнительно невелико и может увеличить растворимость не более чем на один порядок.

Несравненно более значительным воздействием на растворимость осадков обладают химические факторы, способные изменять растворимость осадка на много порядков (в 10^{20} и более раз) и, следовательно, этими факторами, в основном, определяется полнота осаждения из раствора.

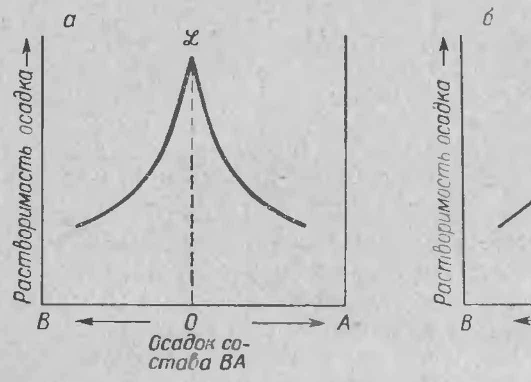
Аналитики и технологи при проведении процессов химического осаждения заинтересованы в полноте осаждения данного иона. Для аналитических целей Н. А. Тананаев (1938 г.) вывел общее требование к полноте осаждения, основанное на приближенном определении границы растворимости осадка: в обычных условиях весового анализа необходимая и достаточная граница растворимости составляет 10^{-6} моль ионов в 1 л раствора. Для технологических целей подобного общего требования к полноте осаждения не существует, так как она определяется в каждом конкретном случае.

В реальных условиях растворимость осадков часто больше допустимого предела растворимости, и ее необходимо снижать искусственно. Для этого добавляют избыток осадителя, содержащего ион, общий с одним из ионов, образующих осадок.

Ниже приведены данные о влиянии избытка осадителя на растворимость осадка хлорида серебра:

Среда	Растворимость, моль/л
Вода	$1,3 \cdot 10^{-5}$
Избыток осадителя	
0,001 н. раствор $AgNO_3$	$1,7 \cdot 10^{-7}$
0,001 н. раствор NaCl	$1,7 \cdot 10^{-7}$
0,1 н. раствор NaCl	$2,9 \cdot 10^{-9}$

Растворимость осадка в приведенном примере понижается в одинаковой степени (в 130 раз) от прибавления избытка 0,001 н. раствора $AgNO_3$ и NaCl. Увеличение на два порядка концентрации



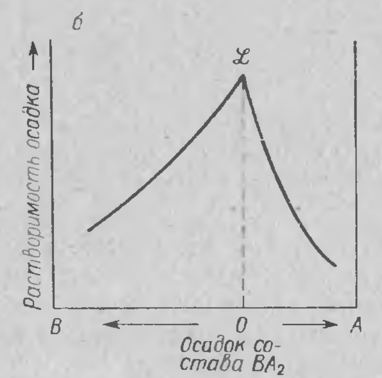


Рис. 3.1. Диаграмма «состав—свойство» с отсутствием комплексообразования в системе осадок—раствор. Осадок состава ВА (*а*) и BA_2 (*б*).

избыточного иона хлора до 0,1 н. NaCl приводит к резкому снижению (в 2200 раз) растворимости осадка по отношению к растворимости в воде. Следовательно, прибавление одноименных ионов путем введения в раствор избытка осадителя является эффективным приемом достижения большей полноты осаждения.

Однако иногда введение избытка осадителя вызывает значительное усложнение химизма процесса из-за вторичного взаимодействия с осадком и приводит к повышению его растворимости, к изменению состава и физико-химических свойств твердой фазы. Здесь мы ограничимся описанием повышения растворимости осадков под действием реакций комплексообразования. Этот процесс приходится учитывать при выборе возможного осадителя. Например, для осаждения гидроксида алюминия не применяют в качестве осадителя едкий натр, так как избыток его приводит к образованию растворимого алюмината натрия.

Бабко [80], применяя диаграммы состав—свойство, исследовал образование комплексных анионов и катионов при действии избытка общих ионов. На рис. (3.1)—(3.3) представлены четыре характерные типа диаграмм состав—свойство.

Первый тип диаграмм (рис. 3.1) характеризует идеальный случай. Комплексообразование под действием избытка осадителя отсутствует и растворимость осадка уменьшается в соответствии

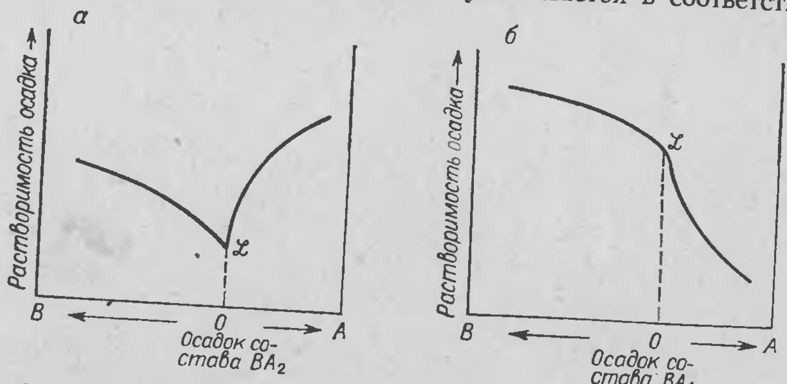


Рис. 3.2. Диаграмма «состав—свойство» с сильно выраженным комплексообразованием в системе осадок—раствор. Осадок состава BA_2 (*а*) и BA_4 (*б*).

с принципом произведения растворимости. Для диаграмм этого типа характерен максимум растворимости (точка *L*), отвечающий составу соединения. В зависимости от состава осадка (BA или BA_2) изменяется характер ветвей диаграммы: при составе соединения, отвечающего формуле BA, обе ветви кривой на диаграмме симметричны (рис. 3.1, *а*); для соединения, отвечающего составу BA_2, ветви кривой несимметричны, так как избыток анионов сильнее снижает растворимость осадка, чем избыток катионов (рис. 3.1, *б*).

Второй тип диаграмм (рис. 3.2, *а*) характеризует сильно выраженное комплексообразование из-за взаимодействия с избытком осадителя, если осадок—соединение, ненасыщенное в координационном отношении (типа BA_2, например, HgI_2). Образование растворимых комплексов как с катионами, так и с анионами осадка приводит к увеличению его растворимости. Минимум растворимости осадка отвечает составу осадка BA_2.

Третий тип диаграмм (рис. 3.2, *б*) соответствует сильно выраженному комплексообразованию, когда осадок является малорастворимым соединением, насыщенным в координационном отношении (BA_4). Избыток анионов уменьшает растворимость осадка, так как анионы не взаимодействуют с осадком. Избыток катионов, реагируя с осадком, будет образовывать растворимые координационно-ненасыщенные соединения BA_3, BA_2, BA и тем повышать растворимость осадка.

Четвертый тип диаграмм (рис. 3.3) характеризует слабо выраженное комплексообразование, когда зависимость растворимости осадков описывается кривой с максимумом растворимости, отвечающему составу соединения BA при отсутствии общих ионов и с двумя минимумами растворимости при избытке общих ионов.

Этот тип комплексообразования, по мнению Бабко, характерен для большинства реальных осадков. Небольшой избыток осадителя из-за слабо выраженного комплексообразования приводит к некоторому уменьшению растворимости осадка. При большом избытке осадителя преобладает процесс комплексообразования и растворимость осадка повышается.

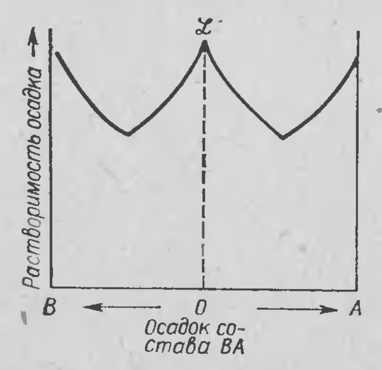


Рис. 3.3. Диаграмма «состав—свойство» со слабо выраженным комплексообразованием в системе осадок — раствор. Осадок состава BA.

И. В. Тананаев с сотрудниками (1952 г.) рассмотрели процессы взаимодействия осадка с избытком общих ионов и с наличием выраженного комплексообразования. Взаимодействия «осадок—раствор» исследованы для систем, в которых химический состав осадка остается неизменным и отвечает составу простой соли. Показано, что на растворимость осадка влияют два противоположно направленных процесса: высаливание и комплексообразование. Первый из них снижает растворимость осадка в маточном растворе, а второй повышает ее.

ФИЗИЧЕСКОЕ СТАРЕНИЕ ОСАДКА ПРИ КОНТАКТЕ С МАТОЧНЫМ РАСТВОРОМ

Исследованиями ряда авторов были вскрыты основные виды идущих самопроизвольно необратимых структурных изменений стареющих частиц осадков.

Первую попытку их систематизации сделал Кройт [93]. Предложенная им схема включала три типа старения: 1) частичная коагуляция, вызванная недостаточным взаимным отталкиванием первичных мелких частиц; 2) рекристаллизация отдельных частиц без заметного изменения их числа; 3) уменьшение числа частиц, вызванное переносом вещества от мелких более растворимых частиц к большим.

Каргин, Берестнева [94] на основе изучения кинетики старения золей диоксида титана, гидроксида алюминия и других веществ предложили механизм структурообразования при старении коллоидных частиц: на первой стадии образуются шарообразные или бесформенные аморфные частицы; на второй стадии первичные агрегаты распадаются на множество мелких, но кристаллических частиц.

Чалый [92] и Лайтинен [4] не разделяли процесс старения осадков на химическое и физическое. По Чалому, существуют следующие механизмы старения индивидуальных гидроксидов:

1) упорядочение структуры гидроксидов с переходом из рентгеноаморфного состояния в кристаллическое;

2) собирательная рекристаллизация частиц;
3) дегидратация гидроксида металла;
4) гидратация гидроксида металла.

Лайтинен [4] приводит все типы необратимых структурных изменений осадков при их старении. Этот перечень содержит следующие типы старения:

1) рекристаллизация первичных частиц;
2) соединение первичных частиц при рекристаллизации с образованием агломератов;
3) оствальдовское созревание или рост крупных частиц при одновременном растворении мелких;
4) термическое старение или образование более совершенной структуры благодаря тепловому движению ионов;
5) спекание при совершенствовании структуры металлических осадков;
6) превращение метастабильной модификации в другую, более устойчивую форму;
7) химическое старение, происходящее в результате изменения состава.

Из сказанного можно сделать вывод, что физическими видами старения являются агрегирование, рекристаллизация, оствальдовское созревание, дегидратация и превращение метастабильных форм в стабильные *.

Фишер (1930 г.) и Алимарин (1937 г.) связывали со старением осадков улучшение их свойств. Так, постаревшие осадки имеют меньший объем, легче фильтруются, быстрее и полнее отмываются от примесей, обладают более слабой способностью к сорбции примесей. Как будет показано ниже, перечисленные благоприятные изменения в структуре таких осадков характерны лишь для определенных групп систем осадок—раствор, в которых в процессе старения идет совершенствование существующей кристаллической решетки осадка без изменений в химическом составе.

Большинство исследований процессов физического старения проведено путем измерений удельной поверхности стареющих осадков по адсорбции красителей, по обмену ионами между торием в растворе и соединениями свинца в осадке, а также путем изучения способности ионов из растворов вытеснять ионы решетки на поверхности стареющих частиц. В ряде работ применялись микроскопические, электронно-микроскопические и рентгенографические методы исследования структуры стареющих осадков. Ниже будут рассмотрены каждый из перечисленных физических типов старения в отдельности.

Агрегирование частиц осадков. Этот тип старения неполностью подходит к определению понятия старения осадка, данного Кольтгоффом, ибо не во всех случаях агрегирование является необратимым изменением дисперсной фазы. Также не соответствует этому понятию старения и то, что процесс агрегирования лишь условно можно характеризовать как структурные изменения первичных частиц, образующих агрегаты. Изучение процесса агрегирования представляет нелегкую задачу из-за одновременно происходящих других структурных изменений осадка.

Кольтгоффом с сотрудниками в 1934—1938 гг. было исследовано старение осадков сульфата бария (1938 г.), а также хромата свинца (1941 г.) и бромида серебра [81]. Была установлена необратимость процесса агрегирования и значительное уменьшение удельной поверхности постаревших частиц.

По данным Кольтгоффа и Бауэра [81], исследование старения бромида серебра, проведенного абсорбционным и электронно-микроскопическим путем, показали, что уменьшение удельной поверхности проходит в два этапа: оствальдовское созревание мелких частиц и агрегирование частиц с уменьшением поверхности почти в 10 раз. Уменьшение поверхности обусловлено образованием агрегатов с диаметром до 1 мкм и более.

Джонкер и Кройт [82] нашли, что при старении золей бромида серебра идут преимущественно процессы рекристаллизации и ориентированного агрегирования частиц. Процесс агрегирования вызывается наличием малых сил отталкивания у первичных частиц, вследствие чего при столкновениях они слипаются с образованием агрегатов порядка 70 нм.

Николаев в работах 1947—1952 гг. показал, исследуя рост частиц в осадках гипса и гидроксида магния, наличие «вторичного» укрупнения частиц — блочной кристаллизации, зависящей от условий химического осаждения. Это обусловливает наличие предела роста частиц осадка, ухудшения физических свойств осадка и увеличения его загрязнения примесями из-за захвата компонентов маточного раствора.

Рекристаллизация частиц осадка. Этот процесс является главным видом физического старения осадка.

Свежеобразованные осадки обладают как «внешней поверхностью», определяемой методом адсорбции красителей, так и «внутренней поверхностью», определяемой методом изотопного обмена. Из них вторая во много раз превышает первую.

В дальнейшем на примере исследования изотопного обмена нитрата свинца, содержащего торий В и находящегося в растворе с осадком сульфата свинца, было показано, что процесс старения приводит к совершенствованию структуры частиц за счет быстрого уменьшения «внутренней поверхности».

При этом происходит многократная рекристаллизация первичных частиц осадка со скоростью, падающей по мере старения. На рис. 3.4 показаны скорости изотопного обмена тория В из раствора на свинец в осадке при встряхивании его со свежеприготовленными и постаревшими осадками сульфата свинца. Из представленных

* Процессы дегидратации и превращения метастабильных форм в стабильные (как и процесс гидратации) следует отнести к химическому старению, так как они происходят с изменением химического состава. (Прим. ред.).

кривых видно, что начальная скорость рекристаллизации частиц велика, но по мере старения осадка она уменьшается.

В процессе старения осадка хромата свинца характер обмена ионами свинца между осадком и раствором (рис. 3.5) существенно отличается от аналогичного процесса для сульфата свинца. В свежем осадке (возраст 15 с) быстро устанавливается равновесное значение, соответствующее равномерному распределению тория В между осадком и раствором. Это результат быстрой рекристаллизации частиц осадка (кривая *1*).



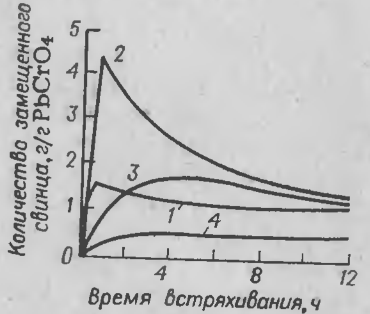


Рис. 3.4. Изменение скорости изотопного обмена осадка сульфата свинца в процессе рекристаллизации частиц:

1 — свежий осадок; *2* — время старения 20 мин; *3* — время старения 60 мин; *4* — время старения 180 мин.

Рис. 3.5. Изменение скорости изотопного обмена осадка хромата свинца в процессе рекристаллизации частиц:

1 — свежеобразованный осадок; *2* — время старения 10 мин; *3* — время старения 30 мин; *4* — время старения 60 мин.

Постаревший осадок (возраст 10 мин) рекристаллизуется медленнее и извлекает из раствора бо́льшее количество тория В, значительно превышающее равновесное распределение (кривая *2*). В более старых осадках (возраст 30 и 60 мин) продолжается процесс рекристаллизации частиц, вследствие чего осадок, обогащенный торием В, последовательно приходит к равновесному состоянию с раствором (кривые *3*, *4*).

Эти данные подтверждают протекание процесса многократной рекристаллизации частиц стареющего осадка.

Кольтгофф и Ютци в 1937 г. исследовали скорость старения хлорида серебра из-за перекристаллизации частиц путем измерения скорости проникновения ионов брома из раствора в осадок.

Скорость проникновения бромида в свежеприготовленный осадок значительно снижается уже в начальный период встряхивания осадка с раствором, если хлорид серебра до встряхивания был промыт и высушен на воздухе.

Исследованные химические среды по их влиянию на скорость старения можно расположить в следующий ряд:

$$1M NH_4OH > 2M NaCl > H_2O > C_2H_5OH$$

В таком же порядке снижается растворимость хлорида серебра в этих средах, как это видно из приводимых данных:

Среда	Растворимость AgCl, мг/л
1 *M* раствор NH_4OH	$6\cdot10^{-2}$
2 *M* раствор NaCl	$4\cdot10^{-4}$
H_2O	$1{,}3\cdot10^{-5}$
C_2H_5OH	$1\cdot10^{-7}$

Фейткнехт в 1950 г. установил, что гидроксид никеля в маточном растворе стареет быстрее, чем в дистиллированной воде.

Скорость старения осадка сульфата свинца в маточном растворе, содержащем избыток одноименного иона в виде нитрата свинца, значительно снижается по сравнению со скоростью старения его в воде. Хлорид серебра стареет медленнее в присутствии избытка ионов серебра в маточном растворе и его старение ускоряется под влиянием ионов хлора, действующих как комплексообразователи. В последнем случае происходит образование в растворе комплексных ионов $AgCl_2^-$, повышающих растворимость осадка.

Кольтгоффом было обнаружено, что скорость старения частиц зависит от условий осаждения и, в частности, от наличия в растворе примесей, способных адсорбироваться осадком. В присутствии адсорбированного на поверхности слоя красителя (метиловый фиолетовый) или желатины скорость старения частиц осадка резко падает или полностью прекращается. Действие загрязняющих осадок примесей на механизм рекристаллизации первичных частиц было подтверждено в работах Уолтона [83].

В более поздних работах ряда исследователей было уделено значительное внимание поведению дефектов кристаллической решетки частиц осадков в процессе старения. Мелихов, Вукович и другие [84, 85] исследовали совершенствование дефектной структуры частиц осадка сульфата бария при его старении в маточном растворе. Они нашли, что при рекристаллизации происходит, в первую очередь, освобождение от избыточных поверхностных дефектов за счет растворения более дефектных мест. Размер кристаллов (10^{-3}—10^{-4} см) при этом не изменяется. Точечные дефекты, расположенные в глубине кристалла, быстро образуют подвижные ассоциаты единичных вакансий (диполоны). Часть их, находящаяся вблизи поверхности кристаллов, перемещается к границам раздела фаз, где ликвидируется молекулами сульфата бария из раствора, заполняющими вакантные узлы кристаллической решетки. Вследствие этого на поверхности образуются слои с совершенной структурой. В глубине кристаллов продолжают сохраняться диполоны, уничтожаемые полностью или частично при многократной рекристаллизации осадка. Структурная рекристаллизация может быть ускорена путем локального нагрева стареющей суспензии за счет применения, например, термозонда [86].

Исследование старения агрегированных гидроксидов хрома и алюминия [87] показало, что процессы рекристаллизации гелей

гидроксидов резко ускоряются при их контакте с маточным раствором.

Оствальдовское созревание частиц осадка. В основе рассматриваемого типа старения лежит различие в растворимости у мелких первичных частиц, отличающихся по своим размерам. Зависимость растворимости вещества от размеров частиц описывается уравнением Оствальда—Фрейндлиха:

$$\frac{RT}{M}\ln\frac{L_2}{L_1}=\frac{2\delta}{\rho}\left(\frac{1}{r_2}-\frac{1}{r_1}\right) \qquad (3.8)$$

где L_2 и L_1 — растворимости шарообразных частиц с радиусами r_2 и r_1, соответственно; σ — поверхностное натяжение на границе раздела фаз; M — молекулярная масса; ρ — плотность твердого вещества.

Выводом из анализа уравнения Оствальда—Фрейндлиха явилось заключение о том, что при наличии в системе кристалл—раствор первичных частиц различного размера, включая мелкие частицы размером 1 мкм и меньше, будет происходить рост более крупных частиц из-за растворения более мелких. Процесс идет под воздействием сил поверхностного натяжения, стремящихся уменьшить межфазовую поверхность между частицами стареющего осадка и маточным раствором.

В табл. 3.4 приведены данные о зависимости растворимости мелких частиц от сил поверхностного натяжения и размеров частиц [2]. Согласно данным работы [2], отношение растворимости мелких частиц одного и того же размера (L_r, где r = 0,02 мкм) к растворимости крупных частиц (L) у разных осадков различна, например для $BaSO_4$ L_r/L = 930, для Ag_2CrO_4 — 4, для PbI_2 — 1,4. Этими различиями в растворимости, а следовательно, и в микропересыщении, объясняются в значительной мере формы выпадающих осадков (микрокристаллы у $BaSO_4$, коагулированный коллоид у Ag_2CrO_4) и степени их полидисперсности.

Таблица 3.4

Поверхностное натяжение и увеличение растворимости осадка в зависимости от размеров частиц

Осадок	Радиус частиц, мкм	Поверхностное натяжение	Увеличение растворимости *
PbI_2	0,4	130	2
PbF_2	0,3	900	9
CaF_2	0,3	2500	18
$CaSO_4\cdot 2H_2O$	0,2—0,5	370	4,4—12
$SrSO_4$	0,25	1400	26
Ag_2CrO_4	0,3	575	10

* Увеличение растворимости вычислено по отношению к растворимости крупных кристаллов.

Впоследствии Кольтгофф с сотрудниками (1941 г.) показали на примерах исследования старения осадков хромата свинца, хлорида и бромида серебра, что оствальдовское созревание является одним из основных типов старения осажденных частиц. Его действие проявляется лишь в определенных условиях. Так, например, коагулированный бромид серебра в отличие от коллоидного не претерпевает оствальдовского созревания. Однако при избытке ионов Br^- в маточном растворе наблюдается ярко выраженное оствальдовское созревание. О нем свидетельствует уменьшение поверхности и числа частиц осадка, определяемые с помощью электронного микроскопа и по адсорбции красителя (метиловый фиолетовый) осадком. Адсорбция красителя на поверхности частиц предотвращает или подавляет оствальдовское созревание, как и рекристаллизацию частиц стареющего осадка.

Значение оствальдовского созревания возросло и получило признание после работ [88, 89] по исследованию процесса кристаллизации солей из сильно пересыщенных растворов при интенсивном перемешивании. Было обнаружено, что оствальдовское созревание, протекающее при старении свежеобразованного мелкодисперсного осадка, вызывает гомогенизацию и резкое укрупнение частиц твердой фазы. Процесс гомогенизации приводит к перераспределению первоначально захваченной осадком примеси между фазами системы осадок—раствор, что имеет большое теоретическое и практическое значение для многочисленных процессов (природных и технологических) сокристаллизации и соосаждения.

Хлопин с сотрудниками [88, 89] установили в качественной форме воздействие на процесс созревания частиц следующих параметров: температуры, размеров частиц исходного осадка и растворимости. Полученные ими зависимости послужили основой для изучения кинетики оствальдовского созревания другими исследователями.

Мелихов и Меркулова в обстоятельной монографии о сокристаллизации [90] рассмотрели кинетику оствальдовского созревания. По данным авторов, процесс созревания начинается с момента, когда концентрация осаждаемого вещества в растворе соответствует его значению по уравнению

$$C = L(\varepsilon + 1) = L\exp(\bar{\alpha}_{пов}\sigma/\rho_т RTr_1) \qquad (3.9)$$

где L — растворимость бесконечно большого кристалла; ε — пересыщение раствора; $\bar{\alpha}_{пов}$ — отношение поверхности кристалла к его объему; σ — среднестатистическое значение удельной избыточной свободной энергии граней кристалла; $\rho_т$ — плотность твердого вещества; r_1 — размер мельчайшего кристалла.

При этом, если концентрация раствора достигла растворимости мельчайших кристаллов, они начинают растворяться, а кристаллы большего размера продолжают свой рост.

Критический размер кристаллов

$$r_{\text{гран}} = \frac{\bar{\alpha}_2 \sigma}{\rho_т RT \ln(\varepsilon + 1)} \qquad (3.10)$$

увеличивается со снижением пересыщения раствора, вследствие чего в каждый момент созревания в суспензии будут находиться две категории кристаллов. Радиус кристаллов первой категории меньше размера граничного кристалла $r_{\text{гран}}$ и эти кристаллы будут растворяться. Кристаллы другой категории с большими размерами $r_{\text{гран}}$ будут расти. Граница между указанными категориями кристаллов начнет смещаться в процессе созревания. Поэтому все кристаллы, кроме крупнейшего, пройдут два этапа созревания (рис. 3.6). На первом этапе каждый кристалл будет расти, а на втором растворяться (кривые *1*—*3*). Лишь крупнейшие кристаллы будут расти до конца созревания (кривая *5*).

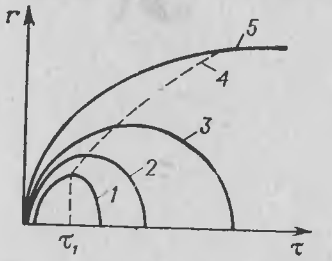


Рис. 3.6. Изменение размера частиц в ходе оствальдовского созревания:

1 — мельчайшие частицы; *2*, *3* — частицы промежуточных размеров; *4* — частицы критического размера; *5* — крупнейшие частицы.

Дегидратация частиц осадка и превращение метастабильных форм в стабильные. Дегидратация, как один из ведущих типов необратимых структурных изменений стареющих осадков в системах «гидроксид металла—вода», была выделена Хюттигом в 1930—1935 гг. и Краузе в 1935 г. Старение гидроксидов в результате дегидратации приводит к образованию и росту мелких кристаллов оксидов и превращению их в более крупные кристаллы, дающие достаточно четкие дебаеграммы. При этом наблюдаются последовательные переходы метастабильных модификаций в более устойчивые.

Хюттиг и Костелик в 1930 г. исследовали рентгенографическим методом старение твердой фазы в системе Al_2O_3—H_2O. Свежие осадки, имевшие рентгеноаморфную структуру, переходили в процессе старения в кристаллические гидраты с различным содержанием воды. Фрикке и Мейринг в 1933 г. нашли, изучая ту же систему, что исходные гели имели структуру бемита (γ-$Al_2O_3 \cdot H_2O$). При старении они последовательно переходили в метастабильный гидрат—байерит (α-$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$), а затем в стабильный гидрат—гидраргиллит (γ-$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$). К аналогичным результатам пришли Уайзер и Милликен в 1939 г., изучая старение гидратированного окисла Al_2O_3.

При исследовании явлений старения в системе Fe_2O_3—H_2O Краузе и другими исследователями были получены разноречивые результаты. Краузе установил, что при старении рентгеноаморфного геля гидроксида железа образуется α-FeOOH, имеющий кристаллическую структуру гетита. Уайзер и Миллиган не подтвердили результатов, полученных Краузе, и показали, что постаревший осадок дает дифракционные полосы α-Fe_2O_3 (гематита). В последующие годы Краузе [91] вернулся к исследованию системы Fe_2O_3—H_2O и показал образование гетита в процессе старения, выделив его обработкой постаревшего геля азотной кислотой.

Изучая кинетику старения гидроксидов металлов по скорости растворения в азотной кислоте свежеосажденных и постаревших образцов, Чалый [92] установил наличие ряда возрастания времени растворения гидроксидов металлов ($Mg^{2+} < Ni^{2+} < Cd^{2+} < Zn^{2+} < Cu^{2+}$). По мнению исследователя, установленный ряд точно совпадает с рядом убывания температур дегидратации гидроксидов.

ХИМИЧЕСКОЕ СТАРЕНИЕ ОСАДКА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЕГО С МАТОЧНЫМ РАСТВОРОМ

Кольтгоффом с сотрудниками в 1936—1937 гг. было установлено, что химическое старение осадков является функцией их индивидуальных свойств, природы взаимодействующих веществ и маточных растворов. В процессе старения образуется система, способная к химическому взаимодействию из-за кинетического обмена ионами между осадком и маточным раствором.

Сначала исследовались лишь изменения в составе, которые рассматривались как отдельные разрозненные случаи, не имеющие взаимных связей и общей связи с основным процессом осаждения осадков.

На первом этапе были проведены следующие исследования химического старения осадков, представляющие интерес.

Кольтгофф и Оверхользер в 1939 г., применив физико-химическую оценку процесса старения свежеосажденного гидроксида железа в аммиачной среде, в присутствии некоторых растворенных катионов (Ni^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}) отметили образование нового химического соединения. Проводя совместное осаждение бинарных гидроксидов в системах Fe^{3+}—Ni^{2+}, Fe^{3+}—Zn^{2+}, Fe^{3+}—Co^{2+}, они установили, что в процессе старения (при 98 °C) идет реакция ферритообразования между компонентами сложного осадка.

Форстер и Лонге в 1939 г., изучая процесс старения смешанных гидроксидов железа и меди, находящихся в контакте с дистиллированной водой, нашли, что стареющий осадок приобретает структуру шпинели.

Лонге (1941 г.) пыталась получить ферриты цинка, никеля, кобальта, бария и свинца. В процессе хемостарения происходило образование ферритов цинка, никеля, кобальта, но не удалось получить данных, указывающих на образование ферритов бария и свинца.

В более поздней работе Бакэ и Лонге (1951 г.) подтвердили факт образования ферритов при старении смешанных гидроксидов

в воде и показали, что процесс химического старения гидроксидов в маточном растворе идет быстрее, чем в воде.

Имеются немногочисленные опубликованные работы, в которых отдельные случаи старения осадков рассматриваются с учетом протекающего химического взаимодействия осадка и маточного раствора.

Представляет интерес исследование процесса старения гидроксида меди, проведенное Уайзером и Милликеном (1942 г.). Они обнаружили изменение химического состава у стареющего осадка, находившегося в контакте с маточным раствором, и связали его с образованием промежуточных соединений в осадке. Бакэ (1953 г.) нашла, что в процессе старения гидроксида никеля, находившегося в контакте с маточным раствором, менялся состав как осадка, так и маточного раствора.

Ромер и Рауль [95] исследовали зависимость каталитической активности гидроксида цинка от условий химического осаждения. Обнаружено, что изменение каталитической активности осадка происходит из-за внедрения в кристаллическую решетку примесей в процессе вторичного взаимодействия осадка и маточного раствора по реакции:

$$Zn(OH)_2 + 2NH_4Cl \longrightarrow ZnCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O \quad (3.11)$$

Глазман и Жельвие (1958 г.) при исследовании процесса старения осадка гидрозоля берлинской лазури обратили внимание на медленно протекающее гидролитическое разложение свежеобразованной лазури по реакции:

$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12H_2O \rightleftarrows 3H_4[Fe(CN)_6] + 4Fe(OH)_3 \quad (3.12)$$

Образующаяся железистосинеродистая кислота окисляется кислородом воздуха по реакции

$$4H_4[Fe(CN)_6] + O_2 \longrightarrow 4H_3[Fe(CN)_6] + 2H_2O \quad (3.13)$$

что, в свою очередь, способствует протеканию реакции гидролиза.

Фейткнехт и Габерли (1950 г.) нашли, что в процессе старения происходит химическое взаимодействие между осадками основных хлоридов цинка и никеля и маточными растворами, содержащими избыточное количество щелочи.

В работах Кольтгоффа и других исследователей не получил достаточного развития химический аспект в изучении процессов старения осадков. Это обстоятельство отрицательным образом сказалось на теоретических представлениях о процессах старения осадков и не позволило связать в одно целое процессы их образования и старения.

Глава 4

СОВОКУПНОСТЬ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ И СТАРЕНИЯ СИСТЕМ ОСАДОК—МАТОЧНЫЙ РАСТВОР

Совокупность процессов образования и старения осадков состоит из первичного химического взаимодействия реагентов с образованием систем осадок—раствор и старения системы, обусловленного протеканием вторичного межфазового взаимодействия осадка и маточного раствора с необратимыми структурными изменениями осадка. Это было показано при разработке технологии получения основного карбоната никеля [64].

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОДЫ ПРИ ОСАЖДЕНИИ ОСНОВНЫХ КАРБОНАТОВ МЕТАЛЛОВ

При получении основных карбонатов металлов обычно употребляют в качестве осадителя соду. При реакции с солями металлов наблюдают, как правило, неполное использование карбоната натрия, что дает основание предполагать сложный механизм его взаимодействия.

Физико-химическое исследование процессов образования и старения основных карбонатов было проведено при изучении систем $Ni(NO_3)_2—Na_2CO_3—H_2O$ и $MnSO_4—Na_2CO_3—H_2O$; $Pb(NO_3)_2—Na_2CO_3—H_2O$; $NiSO_4—Na_2CO_3—H_2O$.

Осаждение проводили, приливая раствор карбоната натрия к раствору нитрата никеля.

Исследование хода химического взаимодействия в системе было проведено методом потенциометрического титрования при 60 и 89 °C и различной продолжительности процесса (20, 60 и 180 мин). Для выяснения механизма использования карбоната натрия был изучен состав жидкой фазы системы $Ni(NO_3)_2—Na_2CO_3—H_2O$ методом потенциометрического титрования маточных растворов соляной кислотой.

Из кривых титрования, представленных на рис. 4.1, видно, что в начале осаждения существует большая буферная область синтеза основных карбонатов никеля. Только при избытке введенного в систему карбоната натрия по сравнению с требуемым стехиометрическим количеством начинается подъем кривых титрования, характеризующий изменение pH среды. Этот подъем в зависимости от продолжительности осаждения начинается при разном содержании добавляемого осадителя, а кривые титрования имеют различную крутизну.

Анализ полученных данных показывает, что не вся израсходованная сода используется в процессе химического осаждения. В маточном растворе, полученном в процессе осаждения при 60 °C, присутствует бикарбонат натрия, что вызвано протеканием гидролиза карбоната натрия по реакции:

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH \qquad (4.1)$$

Накопление бикарбоната натрия в маточных растворах свидетельствует о том, что в определенных условиях он не участвует в реакции образования основного карбоната никеля и тем самым обусловливает низкую степень использования карбоната натрия в процессе осаждения. Следовательно, при выяснении механизма использования карбоната натрия следует учитывать, что процесс взаимодействия из-за частичного гидролиза карбоната натрия протекает в системе $Ni(NO_3)_2$—Na_2CO_3—$NaHCO_3$—$NaOH$—H_2O.

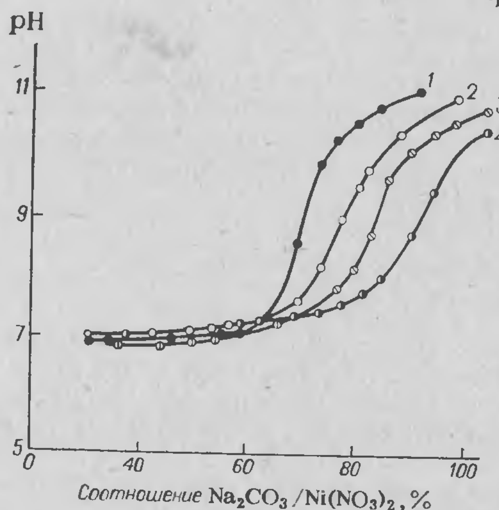


Рис. 4.1. Зависимость pH среды в ходе химического взаимодействия в системе $Ni(NO_3)_2$—Na_2CO_3—H_2O от продолжительности процесса осаждения (мин):
1 — 180; *2* — 145; *3* — 120; *4* — 20.

Проведение процесса при более высокой температуре и прочих равных условиях осаждения повышает полезное использование осадителя. Повышает степень его использования и увеличение продолжительности процесса осаждения.

Изменение состава маточного раствора в процессе химического осаждения связано с протеканием в системе вторичных реакций. Действительно, составляющие систему соли, находящиеся в разных фазах, различны по своему химическому характеру: в осадке основная соль (основной карбонат никеля), в маточном растворе — кислая соль (бикарбонат натрия).

Вследствие этого в системе имеются достаточные условия для межфазовой реакции * между осадком основного карбоната никеля и бикарбонатом натрия, находящимся в маточном растворе:

$$bNiCO_3 \cdot aNi(OH)_2 + 2xNaHCO_3 \longrightarrow (b + x)\,NiCO_3 \times$$
$$\times (a - x)\,Ni(OH)_2 + xNa_2CO_3 + 2xH_2O \qquad (4.2)$$

* Независимо от протекания указанной реакции, в случае проведения процесса осаждения при повышенной температуре (> 70 °C) часть $NaHCO_3$ подвергается термическому разложению по реакции:

$$2xNaHCO_3 \longrightarrow xNa_2CO_3 + xCO_2 + xH_2O \qquad (4.3)$$

Образование первичного осадка основного карбоната никеля

Растворы нитрата никеля и частично гидролизованного карбоната натрия, содержащего ионы CO_3^{2-}, HCO_3^-, OH^-, взаимодействуют с большой скоростью по условной схеме:

$$mNi(NO_3)_2 + (c - 2a)\,Na_2CO_3 + 2aNaHCO_3 +$$
$$+ 2aNaOH \longrightarrow aNi(OH)_2 \cdot bNiCO_3 + 2mNaNO_3 + 2aNaHCO_3 +$$
$$+ [c - (2a + b)]\,Na_2CO_3 \qquad (4.4)$$

Здесь $m = (a + b)$ — общее число молей $Ni(NO_3)_2$ в растворе; c — общее число молей Na_2CO_3 в растворе; a — величина, характеризующая основность осадка; b — число молей ионов CO_3^{2-}, входящих в состав основной соли.

В полученном маточном растворе число молей Na_2CO_3 и $NaHCO_3$ составит соответственно: $c - (2a + b)$ и $2a$.

Образующийся в растворе бикарбонат натрия, как показали данные, приведенные в предыдущем разделе, и данные Гровера и Найяра [97] об устойчивости кислых карбонатов металлов, не участвует в реакции образования первичного осадка (4.4).

Из константы реакции (4.1) гидролиза карбоната натрия следует

$$pH = K - \lg \frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]} \qquad (4.5)$$

или с учетом реакции (4.4):

$$pH = K - \lg \frac{2a}{c - (2a + b)} \qquad (4.6)$$

Выражение (4.6) показывает, что при постоянных температурах и значениях pH основность (a) свежеобразованного первичного осадка определяется количеством введенного в реакционную среду карбоната натрия (c). Если при реакции не выделяется CO_2, что возможно при термическом разложении бикарбоната, то число эквивалентов имеющегося в растворе бикарбоната равно числу эквивалентов щелочи, связанной с осадком.

Из приведенных данных можно заключить, что свежеобразованный первичный осадок основного карбоната никеля имеет очень несовершенную структуру кристаллической решетки. Степень ее несовершенства зависит от условий образования осадка. С изменением параметров процесса осаждения кристаллическая решетка осадка основного карбоната никеля способна как к добавочному внедрению групп CO_3^{2-}, так и к обратному замещению их на OH^--группы. В первом случае должна происходить дальнейшая деформация решетки, во втором — ее совершенствование.

Вторичное взаимодействие осадка с маточным раствором

Система осадок—маточный раствор, образованная в первичной стадии процесса осаждения и содержащая в осадке основную соль и в маточном растворе кислую соль ($NaHCO_3$), способна к самопроизвольному вторичному взаимодействию:

$$a\mathrm{Ni(OH)_2}\cdot b\mathrm{NiCO_3} + 2x\mathrm{NaHCO_3} \longrightarrow (a-x)\,\mathrm{Ni(OH)_2}\cdot(b+x)\,\mathrm{NiCO_3} + x\mathrm{Na_2CO_3} + 2x\mathrm{H_2O} \qquad (4.7)$$

Наряду с реакцией нейтрализации в результате взаимодействия осадка основного карбоната никеля с водой маточного раствора протекает гидролиз по уравнению:

$$a\mathrm{Ni(OH)_2}\cdot b\mathrm{NiCO_3} + x\mathrm{H_2O} \longrightarrow (a+x)\,\mathrm{Ni(OH)_2}\cdot(b-x)\,\mathrm{NiCO_3} + x\mathrm{CO_2} \qquad (4.8)$$

Физико-химическое исследование вторичного взаимодействия осадка основного карбоната никеля и маточного раствора было проведено в работе [96], а изучение свойств осадка — по методу, предложенному Николаевым. Полученные экспериментальные данные представлены в табл. 4.1 [96]. Анализ данных показывает, что за время контакта осадка и маточного раствора между ними идет химическое взаимодействие, отличное по своему характеру от реакции первичного образования осадка, которое происходит с большой скоростью в условиях гомогенной реакции между ионами солей.

Вторичное взаимодействие является гетерогенным и имеет выраженный топохимический характер. Оно протекает с относительно небольшой скоростью, убывающей от начала к концу процесса и зависит от технологических условий, в которых осуществляется межфазовый контакт: интенсивности перемешивания суспензии, величины межфазовой поверхности, температуры реакционной среды, продолжительности контакта и природы взаимодействующих веществ.

Экспериментальные данные (табл. 4.1) показывают, что в процессе вторичного взаимодействия как при реакции нейтрализации, так и при реакции гидролиза происходит изменение состава осадка и маточного раствора, физических свойств, характеризующих вторичную структуру осадка.

Как будет показано далее (гл. 5), основной карбонат никеля является солью типа Фейткнехта. Его структура представляет собой структуру внедрения на основе кристаллической решетки гидроксида никеля, поэтому как в реакции (4.7), так и в реакции (4.8) не происходит образования или разрушения кристаллической решетки первичного осадка, а она лишь деформируется в первом случае и совершенствуется во втором.

Особенности структуры основного карбоната никеля не позволяют отнести рассматриваемый тип гетерогенных взаимодей-

Таблица 4.1

Изменение свойств осадка основного карбоната никеля в результате вторичного взаимодействия

Продолжительность контакта осадка и маточного раствора, ч	pH маточного раствора	Число молей бикарбоната натрия, изменяющееся в процессе старения	Влажность осадка, г влаги/г сухого осадка	Количество адсорбированного красителя, мг/г сухого осадка	Конечный объем отстоя, см³/г сухого осадка
Реакция нейтрализации					
2	8,82	2,42	0,34	2,81	7,80
6	8,94	2,14	0,32	3,26	7,80
10	9,04	1,30	0,31	3,40	8,46
14	9,12	1,58	0,30	3,50	8,69
18	9,24	1,39	0,30	3,80	8,67
26	9,26	1,34	0,28	3,88	8,90
34	9,30	1,31	0,27	3,99	7,80
42	9,34	1,33	0,26	4,18	7,90
50	9,36	1,33	0,26	4,26	8,20
59	9,40	1,20	0,26	4,50	8,44
69	9,40	1,07	0,25	4,51	8,41
72	9,40	1,08	0,25	4,51	8,25
84	9,40	1,06	0,25	4,51	8,15
95	9,40	1,06	0,25	4,51	8,15
Реакция гидролиза					
2	8,40	—	0,42	2,70	9,62
6	8,35	—	0,38	2,65	9,54
10	8,30	—	0,39	2,60	9,42
14	8,28	—	0,39	2,01	9,30
18	—	—	0,36	1,70	9,02
26	—	—	0,36	—	9,03
42	8,12	—	0,34	—	8,85
50	—	—	0,28	1,25	6,40
59	7,90	—	0,26	1,24	4,67
72	7,90	—	0,25	1,22	4,50
84	7,90	—	0,25	1,21	4,20
100	7,90	—	0,25	1,21	4,18

ствий ни к одному из типов реакций по классификации Рогинского (1938 г.), включающей лишь реакции образования или разрушения кристаллической решетки.

Еще Гарнер в 1939 г. по поводу классификации Рогинского высказал мнение, что ею не были охвачены два типа реакций, не связанных с перестройкой кристаллической решетки: 1) реакции, ведущие к образованию твердых растворов; 2) реакции хемосорбции. При условии дополнения классификации Рогинского типами реакций, отмеченных Гарнером, реакции (4.7), (4.8) следует отнести к типу реакций хемосорбции.

Если же исходить из деления гетерогенных реакций на типы по характеру лимитирующей стадии суммарного процесса, положенной Позиным и Гинстлингом (1951 г.), а также Павлюченко

и Лазерко [98] в основу их классификаций, то вторичное взаимодействие осадка основного карбоната никеля с маточным раствором определяется диффузионными процессами.

Теория диффузионной кинетики гетерогенных реакций, протекающих на границе раздела фаз твердое тело — жидкость позволяет описать конвективную диффузию уравнением:

$$v_x \frac{\partial C}{\partial x} + v_y \frac{\partial C}{\partial y} + v_z \frac{\partial C}{\partial z} = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right) \qquad (4.9)$$

где C — концентрация с граничным условием $C = C_0$; D — коэффициент диффузии.

Левая часть уравнения выражает конвективный перенос вещества движущейся жидкостью, правая — выражение для переноса вещества молекулярной диффузией в жидкости. Уравнение дано для случая, когда к месту реакции диффундирует только одно вещество. Точное решение уравнения может быть проведено для отдельных немногих случаев при наличии простых геометрических условий.

Также рассмотрен случай, аналогичный условиям протекания вторичного взаимодействия осадка основного карбоната никеля в реакции нейтрализации (4.7). Этому случаю соответствует такое соотношение между скоростями транспорта вещества ($NaHCO_3$) к месту реакции и протекания вторичного химического взаимодействия, когда последняя велика в сравнении с первой, т. е. диффузионный поток максимален. Все это характерно для случая контакта осадка с маточным раствором при стоянии или спокойном перемешивании.

Анализ уравнения (4.9) показывает, что безразмерное соотношение обоих его членов является числом Пекле:

$$\mathrm{Pe} = \frac{\left[v_i\left(\frac{\partial C}{\partial x_i}\right)\right]}{D\frac{\partial^2 C}{\partial x_i^2}} = \frac{vl}{D_x} \qquad (4.10)$$

Число Пекле характеризует режим переноса вещества к месту гетерогенной реакции. Если $\mathrm{Pe} < 1$, то доминирует молекулярная диффузия и наоборот, при $\mathrm{Pe} > 1$ — процесс конвективного переноса (в нашем случае перенос $NaHCO_3$). Однако и при больших значениях Pe вблизи межфазовой реакционной поверхности существует тонкий слой жидкости, в котором происходит быстрое уменьшение концентрации $NaHCO_3$ в маточном растворе. Этот пограничный диффузионный слой аналогичен слою Прандтля с той лишь разницей, что в нем ведущую роль играет не вязкость жидкости, а молекулярная диффузия.

Для определения толщины диффузионного пограничного слоя предложено уравнение

$$\delta \sim \left(\frac{D}{v}\right)^{1/3}\delta_0 = (\mathrm{Pr})^{-1/3}\,\delta_0 \qquad (4.11)$$

где D — коэффициент диффузии; ν — кинематическая вязкость; δ_0 — толщина пограничного слоя Прандтля; Pr — число Прандтля.

Толщина этого слоя оценивается примерно в 0,1 толщины прандтлевского слоя.

ВТОРИЧНЫЕ МЕЖФАЗОВЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ОСАДОК—РАСТВОР

Изменения состава и свойств основного карбоната никеля при вторичных взаимодействиях осадка и маточного раствора, представляют собой пример старения осадков с переменным составом. При этом не только осадок, но и вся система осадок — раствор в целом претерпевает изменения — хемостарение [64, 65].

Наиболее активно хемостарение идет в первоначальный период существования системы осадок — раствор, когда существуют первичные частицы осадка с несовершенной структурой, с наличием в них множественных дефектов.

В силу этого процесс осаждения, осложненный протеканием вторичных межфазовых реакций, представляет в целом совокупность процессов образования и хемостарения осадка. В этом случае получение осадка с заранее заданными свойствами и составом, а также регулирование параметров процесса осаждения могут быть осуществлены только с учетом влияния хемостарения на его структуру и свойства.

Хемостарение систем осадок — раствор не ограничивается рассмотренными случаями межфазовых реакций нейтрализации и гидролиза. Имеется несколько важнейших типов вторичных гетерогенных взаимодействий осадков с маточными растворами или между компонентами сложного осадка [65].

Хемостарение систем осадок — раствор может вызывать:

1) взаимодействие основного осадка с кислой солью в маточном растворе — реакция нейтрализации;

2) взаимодействие осадка с водой маточного раствора — реакция гидролиза;

3) взаимодействие осадка с нейтральной солью в маточном растворе — реакция обмена;

4) взаимодействие компонентов сложного осадка между собой с образованием нового соединения — реакция синтеза (образование химических соединений или твердых растворов — замещения, внедрения и вычитания), а также взаимодействие осадка с растворенными газами в маточном растворе (реакции окисления, карбонизации и др.).

На практике наблюдаются случаи, когда на поверхности осадка, находящегося в контакте с маточным раствором, одновременно происходят химические реакции нескольких типов, как, например, при старении основного карбоната марганца — нейтрализация основной соли, ее гидролиз, окисление кислородом, растворенным в маточном растворе. Такое сложное воздействие одновременно

протекающих реакций будет определять промежуточные и конечные свойства системы.

Обычно считают, что в процессе физического старения химические осадки улучшают свои свойства за счет роста частиц осадка, совершенствования их структуры, снижения степени загрязнения их примесями.

Изучение хемостарения осадков показало, что вторичные химические реакции так изменяют свойства и структуру стареющих осадков, что в одних случаях осадки ухудшают свои свойства, структуру, в других улучшают их в большей степени, чем при физическом старении.

В виде примера рассмотрим результаты исследования хемостарения основного карбоната никеля [96]. Сравнительные данные изменения свойств и состава осадка для физического и химического старения даны в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Сравнительное изменение свойств и состава осадка основного карбоната никеля при старении

Характеристика осадка	Время контакта осадка с маточным раствором, ч	Изменение pH маточного раствора	Основность осадка OH^-/Ni^{2+}	Коэффициент фильтрации $K_ф \cdot 10^8$, м/с	Влажность осадка, г влаги/г сухого осадка	Количество адсорбированного красителя, мг/г сухого осадка	Конечный объем отстоя, см³/г сухого осадка	Содержание в осадке, % (масс.)	
								Ni^{2+}	CO_3^{2-}
Исходный	—	8,70	0,67	92	0,34	2,70	9,13	44,0	18,36
После физического старения	84	8,72	0,67	138	0,26	1,54	6,31	44,2	18,38
После хемостарения из-за реакции									
нейтрализации	84	9,40	0,28	14	0,25	4,51	8,15	44,1	21,5
гидролиза	84	7,90	0,77	256	0,25	1,21	4,20	47,4	16,50

На рис. 4.2—4.4 (кривая *1*) показано влияние физического старения осадков. Уменьшение влажности осадка и количества адсорбированного красителя является следствием значительного сокращения поверхности осадка. Снижение конечного объема отстоя, занимаемого 1 г осадка, связано с рекристаллизацией частиц осадка.

Хемостарение в результате реакции нейтрализации

Характеристика изменений физико-химических свойств системы осадок—раствор в случае хемостарения осадка основного карбоната никеля в контакте с маточным раствором, содержащим ионы HCO_3^-, представлена на рис. 4.2—4.4 (кривые *3*) и в табл. 4.2.

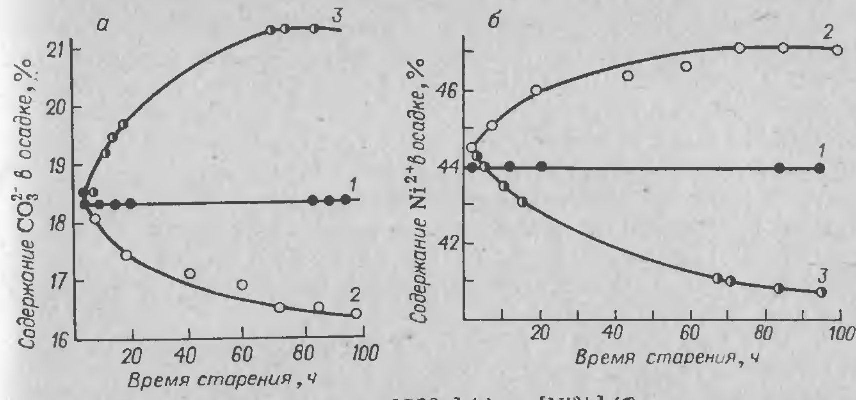
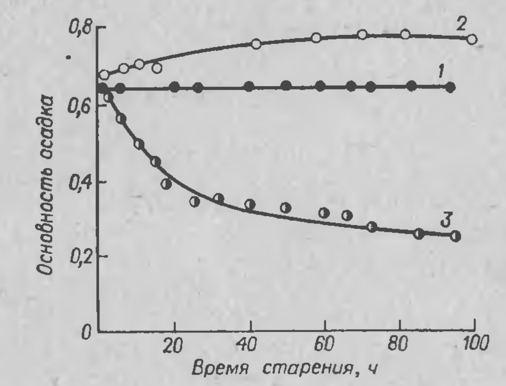


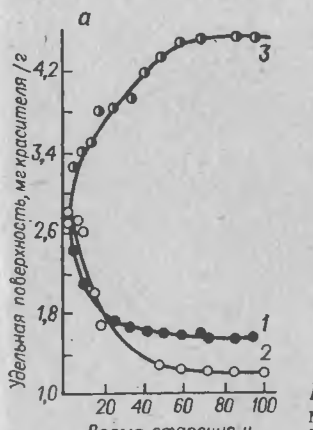
Рис. 4.2. Зависимость содержания $[CO_3^{2-}]$ (*а*) и $[Ni^{2+}]$ (*б*) в осадке основного карбоната никеля от времени старения:

1 — физическое старение; *2* — хемостарение из-за реакций гидролиза; *3* — хемостарение из-за реакции нейтрализации.

Рис. 4.3. Зависимость основности осадка (OH^-/Ni^{2+}) основного карбоната никеля от времени старения.

Обозначения на кривых аналогичны рис. 4.2.





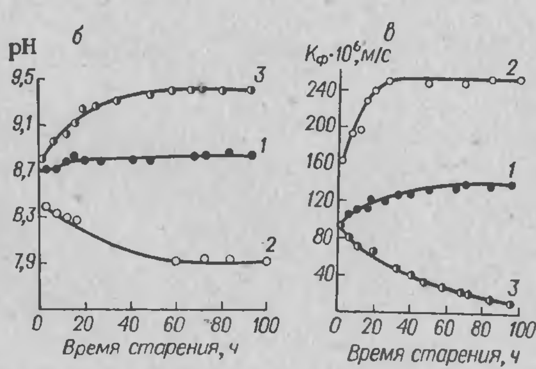


Рис. 4.4. Зависимость удельной поверхности осадка, мг красителя/г сухого осадка (*а*), pH системы $Ni(NO_3)_2$—Na_2CO_3—$NaHCO_3$—$NaOH$—H_2O (*б*) и коэффициента фильтрации осадка $K_ф \cdot 10^6$ м/с (*в*) основного карбоната никеля от времени старения.

Обозначения на кривых аналогичны рис. 4.2.

Из этих данных видно, что в процессе старения системы произошло химическое взаимодействие между осадком и ионами HCO_3^- в растворе, которое привело к изменениям структуры стареющего осадка.

Физические свойства постаревшего осадка ухудшились: значительно уменьшилась фильтрующая способность осадка, возросла адсорбция красителя из-за увеличения его поверхности. Увеличился конечный объем отстоя осадка из-за разрыхления его структуры вследствие хемосорбции групп CO_3^{2-} и их внедрения в кристаллическую решетку. Размеры частиц осадка в процессе старения уменьшились.

Рентгенограммы содержат широкие размытые линии, что свидетельствует об аморфизации постаревшего осадка.

Изменились химический состав осадка и маточного раствора. Содержание групп CO^{2-}_3 в основном карбонате никеля увеличилось. Повысилось значение pH суспензии из-за снижения содержания ионов HCO_3^- и соответственного увеличения содержания ионов CO^{2-}_3 в маточном растворе.

Хемостарение в результате реакции гидролиза

Экспериментальные данные об изменении физико-химических свойств и состава системы осадок—раствор, полученные при исследовании хемостарения осадка основного карбоната никеля в результате гидролиза, представлены в табл. 4.1 и на рис. 4.2—4.4 (кривые *2*).

Эти данные показывают, что при протекании межфазовой реакции гидролиза [уравнение (4.8)] идет аномальное старение осадка; изменения физических свойств и кристаллической решетки осадка происходят в том же направлении, что и при физическом (обычном) старении, но перекрывают их количественно.

Данные рентгеновского анализа постаревшего осадка свидетельствуют о совершенствовании кристаллической структуры осадка, более значительном, чем при физическом старении. Физические свойства осадка улучшаются. При этом по сравнению с физическим старением снижается на 20% адсорбция красителя из-за уменьшения удельной поверхности осадка, уменьшается на 34% конечный объем отстоя (табл. 4.2). Возрастают размеры частиц осадка и улучшается (в 1,85 раза) его фильтрующая способность.

Химический состав системы осадок — раствор в процессе хемостарения изменился. Постаревший осадок стал более основным. Снизилось также значение pH суспензии с 8,7 до 7,9. Эти изменения сравнительно невелики, так как старение проходило при 90 °С, что способствовало выделению CO_2 из суспензии. Скорость изменения химического состава системы уменьшалась в процессе старения.

Основываясь на данных, характеризующих аномальное старение осадка основного карбоната никеля, можно полагать, что

при хемостарении солей типа Фейткнехта (см. гл. 5) устанавливается связь между изменениями структуры вещества и вторичным строением осадка.

При хемостарении из-за реакции нейтрализации происходит замещение имевшихся в решетке осадка групп OH^- на группы CO_3^{2-}, вследствие чего его кристаллическая решетка деформируется, а вторичная структура осадка ухудшается.

При реакции гидролиза осадок претерпевает процесс обратного замещения групп CO_3^{2-} на группы-OH^- и его состав стремится к составу гидроксида. Соответственно, кристаллическая структура становится более совершенной, приближаясь к структуре гидроксида, а вторичная структура осадка улучшается.

Следовательно, различные типы вторичных гетерогенных химических реакций в системах осадок—раствор способны оказывать воздействие в прямо противоположных направлениях на состав и свойства стареющего осадка.

Хемостарение в результате реакции обменного взаимодействия

Третий тип вторичного взаимодействия осадка с маточным раствором (реакции обменного взаимодействия) был выявлен Вассерманом и Фоминой [32] при исследовании системы $Pb(NO_3)_2—Na_2O \cdot nSiO_2—H_2O$.

Один из исходных продуктов для получения силиката свинца—технический силикат натрия $Na_2O \cdot SiO_2$ (жидкое стекло с модулем $n = SiO_2/Na_2O = 2,1 \div 2,2$) содержит некоторые химические соединения, например, карбонат натрия — Na_2CO_3 и гидроксид натрия $NaOH$. Поэтому при изучении химического взаимодействия необходимо рассматривать полную систему $Pb(NO_3)_2—Na_2CO_3—NaOH—Na_2O \cdot nSiO_2—H_2O$. В составе первичного осадка, наряду с силикатом свинца, содержатся малорастворимые основные нитраты и основные карбонаты свинца. Они образуются при химическом взаимодействии гидроксида и карбоната натрия с нитратом свинца.

Как показало физико-химическое исследование этой системы, в ней протекают одновременно несколько вторичных межфазовых реакций. Основными из них являются реакция гидролиза

$$aPb(OH)_2 \cdot bPb(NO_3)_2 + 2xH_2O \longrightarrow (a+x)\ Pb(OH)_2 \cdot (b-x)\ Pb(NO_3)_2 + 2xHNO_3 \quad (4.12)$$

и реакция обменного взаимодействия

$$aPb(OH)_2 \cdot bPb(NO_3)_2 + 2xNaNO_3 \longrightarrow (a-x)\ Pb(OH)_2 \cdot (b+x)\ Pb(NO_3)_2 + 2xNaOH \quad (4.13)$$

Хемостарение в результате протекания гидролиза аналогично хемостарению из-за реакции гидролиза в системе $Ni(NO_3)_2—Na_2CO_3—H_2O$.

Экспериментальные данные по исследованию хемостарения в результате протекания межфазовой реакции обменного взаимодействия (4.13) представлены на рис. 4.5—4.7. Анализ экспериментальных кривых и микрофотографии показывают, что в процессе вторичного взаимодействия



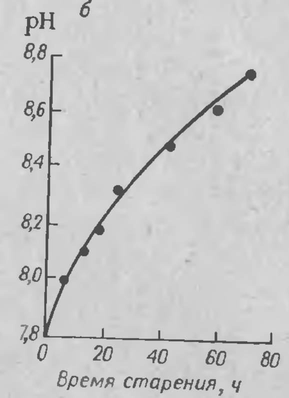


Рис. 4.5. Зависимость содержания $[Pb^{+2}]$ (*а*) и pH (*б*) в маточном растворе от времени старения системы $Pb(NO_3)_2$—Na_2CO_3—$NaOH$—$Na_2O \cdot nSiO_2$—H_2O.

происходит изменение состава и физических свойств осадка и маточного раствора.



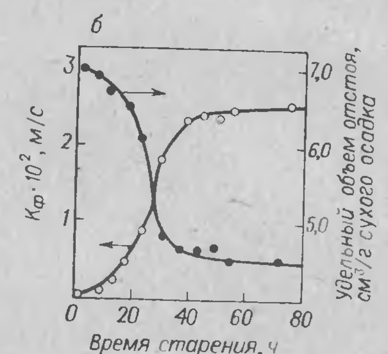




Рис. 4.6. Изменение физических свойств осадка силиката свинца в процессе хемостарения из-за реакции обменного взаимодействия:

а — удельной поверхности, мг красителя/г сухого осадка; *б* — удельного объема отстоя осадка (●) и коэффициента фильтрации (○); *в* — влажности.

Описание топохимического характера вторичного межфазового взаимодействия в результате реакции нейтрализации, зависимости скорости взаимодействия от технологических условий процесса

остается в силе и при характеристике третьего типа взаимодействия. Имеет существенное значение и общность структуры основного нитрата свинца и основного карбоната никеля, как солей типа Фейткнехта.

Под действием реакции обменного взаимодействия изменяются физико-химические свойства системы. Повысился pH суспензии с 7,8 до 8,7; первичная и вторичная структуры осадка претерпели необратимые изменения. В процессе хемостарения осадка произошло замещение части групп OH^- в структуре основного нитрата свинца по реакции (4.13) на группы NO_3^-, поэтому содержание NO_3^- увеличилось с 4,18 до 7,5%. Эти замещения в структуре

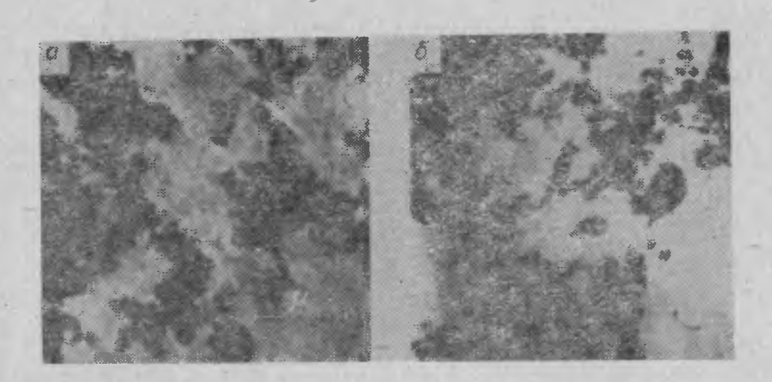


Рис. 4.7. Микрофотография осадка силиката свинца, находившегося в контакте с маточным раствором:
а — свежеосажденный силикат свинца; *б* — осадок, находившийся в контакте с маточным раствором 70 ч.

основного нитрата свинца, как и в других солях типа Фейткнехта, могут идти только внутри более или менее определенных границ и, следовательно, приводить к образованию соединений определенного состава. Изучая основные нитраты свинца, Фошер [99] показал, что в зависимости от стехиометрических соотношений реагентов и значений pH среды образуются следующие определенные соединения: $3Pb(NO_3)_2 \cdot Pb(OH)_2$; $Pb(NO_3)_2 \cdot Pb(OH)_2$; $Pb(NO_3)_2 \cdot 3Pb(OH)_2$; $Pb(NO_3)_2 \cdot 5Pb(OH)_2$.

Из перечисленных соединений лишь одно — $3Pb(NO_3)_2 \times \times Pb(OH)_2$ — устойчиво в интервале значений $pH = 7,8 \div 8,7$, наблюдаемых при протекании хемостарения осадка в исследованной системе. Поэтому в процессе хемостарения метастабильные основные нитраты свинца в осадке могут переходить в основной нитрат указанного устойчивого состава. При этом переходе кристаллическая решетка исходной соли в осадке не разрушается, а лишь деформируется, как и у других солей, имеющих структуру внедрения Фейткнехта.

Одновременно идущая в системе вторичная межфазовая реакция гидролиза (4.12) изменяет структуру и состав основной соли

нитрата свинца в противоположном направлении, приближая ее к составу более основной соли — $Pb(NO_3)_2 \cdot 5Pb(OH)_2$. В конечном счете, без учета влияний других факторов, состав основной соли и степень деформированности ее структуры будет определяться суммарным воздействием обеих вторичных реакций.

С изменением кристаллической структуры продукта при хемостарении тесно связано ухудшение структуры осадка, т. е. коэффициент фильтрации снижается в 7 раз, поверхность осадка разрыхляется и увеличивается в 2,4 раза, а объем его конечного отстоя снижается. Электронные микрофотографии не показывают заметного изменения плотности частиц или их рекристаллизации.

Хемостарение в результате реакции синтеза

Четвертым типом вторичного взаимодействия в системе осадок—раствор является реакция синтеза — взаимодействие компонентов сложного осадка с образованием нового химического соединения [65]. Исследование старения многокомпонентного осадка, полученного совместным химическим осаждением в системе $FeSO_4—ZnSO_4—NiSO_4—NH_4OH—H_2O$, показало, что в системе протекает процесс:

$$Ni(OH)_2 + Zn(OH)_2 + 4Fe(OH)_3 \longrightarrow Ni, Zn(Fe_2O_4)_2 + 8H_2O \quad (4.14)$$

Хемостарение системы приводит к образованию в осадке смешанных ферритов никеля и цинка *.

Впервые образование ферритов при старении гидроксида железа, находящегося в контакте с раствором аммиака и в присутствии некоторых растворенных двухвалентных металлов (Ni^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}), наблюдал еще Кольтгофф.

Совместное осаждение гидроксидов проводили непрерывным методом одновременного, но раздельного сливания смеси растворов солей цинка, никеля, железа и раствора осадителя (NH_4OH). Состав осадка [в % (масс.)] отвечал по соотношению компонентов одного из применяемых на практике ферритов: оксид железа (III) — 66; оксид цинка — 22; оксид никеля (II) — 12.

Для исследования хемостарения осадка в результате реакции синтеза нового соединения с элиминированием побочных реакций осадок отфильтровывали от маточного раствора, промывали водой и давали стареть под слоем воды при Т/Ж = 1 : 6. Процесс старения проводили при 20 и 90 °С и атмосферном давлении, а также при 120 °С и давлении 7,5—12 МПа. Давление в лабораторном автоклаве создавали подачей сжатых кислорода или азота.

* Автор не приводит экспериментальных доказательств образования в первичном осадке суммы гидроксидов Fe, Zn и Ni. Поэтому данные результаты можно рассматривать как осаждение феррита (первичный осадок) в аморфном или мелкокристаллическом состоянии и дальнейшее его обезвоживание и рекристаллизацию при старении. Увеличение температуры и давления ускоряет процесс физического старения. — *Прим. ред.*

Экспериментальные данные показывают появление в стареющем осадке более упорядоченной структуры (табл. 4.3).

Таблица 4.3

Свойства осадка совместно осажденных гидроксидов цинка, никеля и железа при хемостарении под давлением в атмосфере азота

Давление, МПа	$K_ф \cdot 10^9$, м/с	Влажность осадка, г влаги/г сухого осадка	Конечный объем отстоя, см³/г сухого осадка
0,1	4	0,9	9
7,5	4	0,6	2,5
12,0	4	0,41	1,5

С повышением температуры суспензии рентгенограммы постаревших осадков имеют более четкие линии, дающие представление о процессе кристаллизации новой фазы со структурой феррита. Если при 20 °С и продолжительности старения 240 ч образование нового соединения еще далеко не закончено, то с повышением температуры до 90 °С за 48 ч достигнута более высокая степень упорядоченности структуры.

Более эффективно одновременное действие повышенной температуры и давления на процесс синтеза при старении осадка. Осадки, старевшие в течение 5 ч в автоклаве под давлением 7,5—12 МПа и 120 °С дают четкие рентгенограммы, почти идентичные с рентгенограммами образцов ферритов, изготовляемых на заводах методом высокотемпературного спекания окислов.

КЛАССИФИКАЦИИ СИСТЕМ ОСАДОК—РАСТВОР

Многообразие вопросов, связанных с особенностями образования и старения различных осадков, приводит к необходимости систематизации имеющихся данных и, в первую очередь, в виде качественной классификации.

В основу классификации Бёма и Никлассена (1923—1927 гг.) положены теоретические воззрения Габера о склонности молекул к упорядочению структуры в соединениях, зависящей от их дипольного характера, при образовании новой твердой фазы из пересыщенных растворов и экспериментальные данные авторов по исследованию структуры осадков. По классификации осадки делятся на три группы.

Первая группа — соединения, обладающие сравнительно большой склонностью к упорядочению. Они образуются в виде кристаллических осадков; например, галогениды серебра — $AgCl$, $AgBr$, AgI; фториды — CaF_2, SrF_2, BaF_2, K_2SiF_6, $BaSiF_6$; сульфиды — HgS, CdS, ZnS; гидроксиды металлов — $Cu(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $Cd(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Fe(OH)_2$ (бóльшая часть гидроксидов

имеет кристаллическую структуру слоистой решетки типа С-6 (например, CdI_2).

Вторая группа — соединения трехвалентных элементов, например, $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, $Ce(OH)_3$, $La(OH)_3$, $In(OH)_3$. Для них характерно первоначальное образование активных метастабильных форм, которые затем превращаются в стабильные формы кристаллического строения.

Третья группа — гидроксиды металлов, обладающие малой склонностью к упорядочению структуры: $Ti(OH)_4$, $Sn(OH)_4$, $Zr(OH)_4$, $Ce(OH)_4$, $Si(OH)_4$, $Mn(OH)_4$, $Pb(OH)_4$, $Tl(OH)_3$ и $Cr(OH)_3$. Выделенные в осадок эти соединения рентгеноаморфны и лишь после длительного старения при нагревании начинают появляться признаки перехода в кристаллическое состояние.

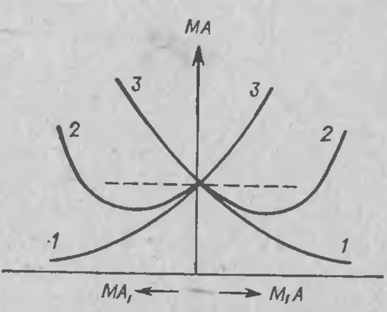


Рис. 4.8. Диаграмма «состав—свойство» зависимости растворимости осадка от процессов высаливания и комплексообразования в системах осадок — раствор. Растворимость соли (МА) в присутствии электролитов с общими ионами (M_1A и MA_1).

Классификацию систем с осадками в присутствии электролитов с общими ионами предложил И. В. Тананаев с сотрудниками. В основу классификации положено влияние на растворимость осадка действия двух противоположно направленных процессов — высаливания и комплексообразования. Она построена на основе представлений физико-химического анализа систем с осадками в виде диаграмм состав — свойство (рис. 4.8).

1. *Тип 1—1.* Система с двусторонним (со стороны катиона и аниона) высаливанием. Комплексообразование отсутствует (системы $TlCl_3 + Tl^+$; $TlCl_3 + Cl^-$; $BaSO_4 + Ba^{2+}$; $BaSO_4 + SO_4^{2-}$).

2. *Тип 2—2.* Система с неполным двухсторонним высаливанием осадка с последующим комплексообразованием со стороны как катиона, так и аниона (системы $AgCl + Cl^-$; $AgCl + Ag^+$; $MgC_2O_4 + Mg^{2+}$; $MgC_2O_4 + C_2O_4^{2-}$).

3. *Тип 3—3.* Система с сильно выраженным комплексообразованием со стороны катиона и аниона (системы $Th(C_2O_4)_2 + Th^{4+}$; $Th(C_2O_4)_2 + C_2O_4^{2-}$).

4. *Тип 1—2.* Система с частичным высаливанием и с последующим комплексообразованием со стороны аниона и высаливанием при отсутствии комплексообразования со стороны катиона (системы $AgNO_2 + Ag^+$; $AgNO_2 + NO_2^-$).

5. *Тип 1—3.* Система с высаливанием со стороны катиона и сильно выраженным комплексообразованием со стороны аниона (системы $AgCN + Ag^+$; $AgCN + CN^-$).

6. *Тип 2—1.* Система с частичным высаливанием с последующим комплексообразованием со стороны катиона и с высаливанием со стороны аниона (системы $MgF_2 + Mg^{2+}$; $MgF_2 + F^-$; $PbSO_4 + Pb^{2+}$; $PbSO_4 + SO_4^{2-}$).

7. *Тип 2—3.* Система с частичным высаливанием и с последующим комплексообразованием со стороны катиона и сильным комплексообразованием со стороны аниона (системы $Al(OH)_3 + Al^{3+}$; $Al(OH)_3 + OH^-$).

8. *Тип 3—1.* Система с сильно выраженным комплексообразованием со стороны катиона и высаливанием со стороны аниона (системы $ThF_4 + Th^{4+}$; $ThF_4 + F^-$).

9. *Тип 3—2.* Система с сильно выраженным комплексообразованием со стороны катиона и частичным высаливанием с последующим комплексообразованием со стороны аниона.

Описываемая классификация дана для систем, в которых состав осадка остается неизменным. Это условие сильно ограничивает область ее применения, так как в большинстве случаев состав осадка в процессе осаждения изменяется. Но и с этими ограничениями она имеет важное значение для аналитической химии, давая возможность предсказать в ряде случаев направление процесса осаждения в системе.

В основу классификации автора [65, 1964 г.] положено представление о совокупном действии процессов осаждения и старении осадков. В основу классификации положена зависимость формирования структуры, состава и свойств осадка от особенностей химизма процесса осаждения и старения осадка при его взаимодействии с маточным раствором.

По этой классификации системы разделяются на два типа: системы с осадками постоянного состава; системы с осадками переменного состава.

Системы с осадками постоянного состава. В этих системах химическое взаимодействие исходных веществ с образованием твердой фазы (осадка) идет, как правило, в гомогенной среде с большой скоростью. Других химических реакций мажфазового характера, способных изменить состав осадка, не происходит.

Физико-химические свойства осадков в значительной степени зависят от сольватационных явлений в системах. Все образующиеся осадки, как правило, проходят стадию коллоидной дисперсности и их сольватация является стабилизирующим фактором. Осадки по их взаимодействию с маточным раствором делятся на лиофильные и лиофобные. При всем этом одно и то же соединение может быть получено в виде лиофильного или лиофобного осадка в зависимости от условий осаждения. Поэтому при разработке технологии осаждения, включая выбор метода и параметров процесса, должны учитываться явления сольватации в данной системе.

Имеет важное значение и взаимодействие образующегося осадка с примесями в растворе, протекающее наиболее активно в начальные стадии образования системы.

Все системы с осадками постоянного состава принадлежат к простым закрытым системам (см. стр. 51). Процесс химического взаимодействия при осаждении описывается одной кривой потенциометрического титрования в координатах pH — количество осадителя.

Примером осадка первого типа может служить гидроксид магния. Правильный выбор метода осаждения был продиктован учетом явлений сольватации в системе. Принятый метод гомогенного осаждения обеспечил малую концентрацию ионов OH^- в растворе при большой концентрации ионов Mg^{2+} и, тем самым, условия для получения гидрофобного осадка $Mg(OH)_2$, который выделяется в компактном виде с высоким коэффициентом фильтрации.

Старение систем осадок—раствор первого типа приводит их к термодинамически более устойчивому состоянию. Оно является суммарным результатом двух самопроизвольно протекающих процессов: дегидратация осадка и его структурообразование. Этот известный процесс физического старения с необратимыми структурными изменениями частиц осадков (агрегирование, рекристаллизация и т. д.) ведет к улучшению их структуры и физических свойств.

Системы с осадками переменного состава. В системах второго типа наряду с процессами, характеризующими системы первого типа, идут вторичные реакции взаимодействия между фазами систем.

Вторичные реакции, в отличие от первичных, являются гетерогенными и протекают с относительно небольшими скоростями, зависящими от структуры осадков и технологических условий осаждения (фазовая поверхность, температура, концентрация, интенсивности перемешивания суспензии и др.).

Важнейшие типы вторичных межфазовых взаимодействий, рассмотренные выше, под действием присущих данной системе химических особенностей и химического потенциала, протекают самопроизвольно и приводят к изменению состава химических соединений или твердых растворов, т. е. образуются осадки переменного состава. Процесс их осаждения описывается во времени семейством кривых потенциометрического титрования.

Системы с осадками переменного состава, в которых протекают реакции синтеза в результате взаимодействия осадка с газами, растворенными в маточном растворе, являются открытыми сложными системами. Системы, в которых протекают прочие типы вторичных реакций, являются закрытыми сложными системами (см. стр. 51).

Хемостарение системы идет одновременно с известным физическим старением осадка, что приводит к изменению свойств осадка и системы осадок—раствор в целом. При этом происходит как изменение физических свойств, так и химического состава осадка. В зависимости от типа вторичной химической реакции свойства

стареющего осадка могут не только улучшаться, но и ухудшаться.

Такое старение осадка представляет собой необратимое структурное изменение его в результате топохимического процесса вторичного зарождения новой твердой фазы, идущего с поверхности первичных частиц в глубь вещества. В зависимости от кристаллохимических особенностей первичного осадка вторичное зарождение новой твердой фазы, в основном, идет по одному из двух направлений *.

Если первичный осадок и новая твердая фаза имеют различные кристаллические решетки, то решетка первичного осадка разрушается, и формирование решетки вторичного осадка подчиняется принципу ориентационного и размерного соответствия Данкова.

Если первичный осадок — основная соль типа солей Фейткнехта (например, основные соли кобальта, никеля, свинца), имеющая не собственную, а лишь деформированную кристаллическую решетку соответствующего гидроксида, то кристаллическая решетка не разрушается, а совершенствуется или еще более деформируется в зависимости от характера вторичных межфазовых реакций.

Состав систем этого типа зависит от применения метода осаждения. Следует во всех случаях, где происходит образование осадков переменного состава и где это возможно, отказываться от применения периодических методов осаждения и переходить к использованию непрерывных или полунепрерывных методов.

---

* Возможен иной тип гетерогенного взаимодействия осадка с маточным раствором, не связанный с перестройкой кристаллической решетки, а вызванный образованием твердого раствора.

Глава 5

СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРОКСИДОВ И ОСНОВНЫХ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ

Среди неорганических малорастворимых соединений, получаемых в виде химических осадков, значительное место занимают гидроксиды и основные соли металлов. Исследованию их структур и механизмов образования посвящено много работ. Со времени основополагающих работ Вернера, создателя координационной теории, постепенно укоренилось представление о координационном характере гидроксидов и основных солей металлов, особенно в растворенном состоянии. Их образование в растворах связано с разнообразными промежуточными переходами одних типов координационных соединений в другие. Химизм этих переходов рассмотрен в работах [100—103].

В изучении процессов образования структур этих соединений важное значение имели исследования Фейткнехта [104], использовавшего топохимический подход к их изучению. Он писал, что топохимическая точка зрения, впервые введенная в химию Кольшюттером, чрезвычайно обогатила исследования гидроксидов и твердых основных солей в двух направлениях: при препаративном получении и при исследовании их структуры.

СТРУКТУРА И ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Исследованиями процессов получения гидроксидов меди, цинка и железа были установлены основные особенности топохимических процессов их образования. Каждый из перечисленных гидроксидов получали двумя независимыми методами: а) обменным взаимодействием ионов в растворе; б) гетерогенным взаимодействием твердой соли с ионами в растворе в реакции гидролиза или обменного взаимодействия.

Процессы химического взаимодействия при их получении выражаются уравнениями:

$$\text{а) } Cu^{2+} + 2OH^- \longrightarrow \underset{\text{аморфный}}{Cu(OH)_2} \qquad (5.1)$$

$$\text{б) } \underset{\text{кристаллический}}{Cu(NO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2} + 2OH^- \longrightarrow \underset{\text{кристаллический}}{4Cu(OH)_2} + 2NO_3^- \qquad (5.2)$$

$$\text{а) } Zn^{2+} + 2OH^- \longrightarrow \underset{\text{аморфный}}{Zn(OH)_2} \qquad (5.3)$$

$$\text{б) } \underset{\text{кристаллический}}{ZnBr_2 \cdot 4Zn(OH)_2} + 2H_2O \longrightarrow \underset{\text{кристаллический}}{5Zn(OH)_2} + 2HBr \qquad (5.4)$$

$$\text{а) } Fe^{3+} + 3OH^- \longrightarrow \underset{\text{аморфный}}{Fe(OH)_3} \qquad (5.5)$$

$$\text{б) } \underset{\text{кристаллический}}{Fe_2(SO_4)_3} + 6OH^- \longrightarrow \underset{\text{аморфный}}{2Fe(OH)_3} + 3SO_4^{2-} \qquad (5.6)$$

Общим для приведенных примеров получения гидроксидов металлов является то, что условия топохимических реакций поразному влияют на осадки одного и того же состава, вызывая заметные различия в степени упорядоченности кристаллической решетки, ее стабильности, степени дисперсности и поверхностной активности новой фазы.

Приведенные гидроксиды, кроме $Zn(OH)_2$*, кристаллизуются в стабильных формах слоистых гексагональных решеток типа С-6 (например, CdI_2) таким образом, что каждый слой, состоящий из ионов металла, покрыт с обеих сторон аналогично построенными слоями из гидроксильных групп (рис. 5.1). В этой структуре каждый ион металла координирован с шестью гидроксильными группами.

Рис. 5.1. Структура слоистой гексагональной кристаллической решетки CdI_2 (тип С-6).

Фейткнехт нашел, что среди структурных модификаций гидроксида цинка особое место занимает структура α-модификации. Для нее характерно наличие в структуре «главных» (упорядоченных) и «промежуточных» (неупорядоченных) слоев. Эта структура присуща и некоторым модификациям гидроксидов других металлов (кобальта, кадмия, никеля и т. д.). Структуры гидроксидов металлов подобного типа Фейткнехт обозначил как α-форму.

Для некоторых гидроксидов α-формы (цинка, хрома, кобальта и двойных гидроксидов этих металлов) было установлено определенное количественное соотношение между упорядоченными и неупорядоченными слоями, равное 4 : 1. Структурные формулы α-форм названных гидроксидов могут быть схематично представлены в общем виде так:

$$[4Me(OH)_2 \rightleftharpoons 1Me(OH)_2] \qquad (5.7)$$

Экспериментальные данные, полученные при исследованиях структурных особенностей α-форм, дали основания для объяснения их реакционной способности. Было найдено, что в соответ-

* Стабильной модификацией структуры гидроксида цинка является ромбическая слоистая кристаллическая решетка.

ствии со своими структурными особенностями главные и промежуточные слои в кристаллической решетке α-формы гидроксида различаются своей реакционной способностью. Именно промежуточные (неупорядоченные) слои в структуре α-формы являются реакционноспособной частью соединения.

Наличие у гидроксидов двух различных структурных типов дало основание Фейткнехту нормальный тип назвать простой слоистой решеткой, а α-тип — двойной слоистой структурой.

В табл. 5.1 представлены сравнительные данные о решетках нормальных гидроксидов цинка и кобальта и решетках α-форм тех же гидроксидов.

Таблица 5.1

Решетки гидроксидов цинка и кобальта нормального строения и α-формы

Соединение		Параметры решетки			
		нормальной		α-формы	
нормальное	α-форма	a	c	a	c
$Zn(OH)_2$	$[4Zn(OH)_2 \rightleftarrows 1Zn(OH)_2]$	3,19	4,65	3,11	7,80
$Co(OH)_2$	$[4Co(OH)_2 \rightleftarrows 1Co(OH)_2]$	3,17	4,64	3,09	8,00
$(Co,Zn)(OH)_2$	$[4(Co,Zn)(OH)_2 \rightleftarrows 1Zn(OH)_2]$	3,18	4,64	3,08	8,00
$(Ni,Zn)(OH)_2$	$[4(Ni,Zn)(OH)_2 \rightleftarrows 1Zn(OH)_2]$	3,13	4,61	3,07	8,20

Свежеосажденный двойной гидроксид кобальта—цинка окрашен в голубой цвет и содержит в промежуточном слое неупорядоченный (аморфный) гидроксид кобальта преимущественно гомеополярного строения.

Схематически формула голубого двойного гидроксида кобальта—цинка имеет вид

$$[4(Zn,Co)(OH)_2 \rightleftarrows 1Co(OH)_2] \qquad (5.8)$$

При старении осадка окраска его изменяется от голубого цвета до розового вследствие топохимической реакции обмена Co^{2+} промежуточных слоев на Zn^{2+} главных слоев решетки. Постаревший осадок содержит в промежуточных слоях лишь гидроксид цинка. Параметры его приведены в табл. 5.1.

Схематически формула розового двойного гидроксида кобальта — цинка имеет вид:

$$[4(Zn,Co)(OH)_2 \rightleftarrows 1Zn(OH)_2] \qquad (5.9)$$

Двойной гидроксид никеля—цинка имеет слоистую решетку, состоящую из неупорядоченных промежуточных слоев гидроксида цинка и упорядоченных главных слоев, содержащих гидроксид никеля с частично замещенными ионами Ni^{2+} на Zn^{2+}.

Фейткнехтом (1950 г.) было установлено, что гидроксиды никеля, магния и железа образуют мелкодисперсные осадки, а осадки кобальта и кадмия — крупнозернистые (табл. 5.2).

Таблица 5.2

Величина частиц гидроксидов металлов типа С-6

Первый день старения золя

Гидроксид	Радиус Me^{2+}, нм	Произведение растворимости	Величина частиц, мкм
$Ni(OH)_2$	0,077	$6,2 \cdot 10^{-16}$	25
$Mg(OH)_2$	0,078	$3,1 \cdot 10^{-11}$	40
$Co(OH)_2$	0,083	$13 \cdot 10^{-15}$	170

Легкость образования гидроксидов различных металлов тесно связана с их положением в периодической системе элементов: чем выше заряд иона и чем меньше его радиус, тем легче происходит образование гидратов.

Аквакомплексы [100, 101] в коллоидных растворах, образованные ионами металлов с большим зарядом, легко отдают в результате гидролиза свои протоны из внутренней сферы комплексного иона и образуют гидроксокомплексы по схеме:

$$[Me(H_2O)]^{m+} \longrightarrow [Me(H_2O)OH]^{(m-1)+} + H^+ \qquad (5.10)$$

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} \longrightarrow [Al(H_2O)_5OH]^{2+} + H^+ \longrightarrow [Al(H_2O)_4(OH)_2]^+ + H^+$$

и т. д. (5.11)

Гидроксокомплексы металлов представляют собой слабые кислоты и их образование из соответствующих аквакомплексов по реакции гидролиза (5.14) определяется константами гидролиза pK_a. В табл. 5.3 представлены константы ионизации (гидролиза) некоторых аквакомплексов металлов [101].

Таблица 5.3

Константы ионизации аквакомплексов металлов при 25 °С

Ион	pK_a	Ион	pK_a	Ион	pK_a
Ba^{2+}	13,2	Fe^{2+}	9,5	Cu^{2+}	6,8
Ca^{2+}	12,6	Cd^{2+}	9,0	Al^{3+}	5,1
Mg^{2+}	11,4	Co^{2+}	8,9	Sn^{2+}	3,9
Mn^{2+}	10,6	Zn^{2+}	8,8	Cr^{3+}	3,8
Ni^{2+}	10,6	Pb^{2+}	7,8	Fe^{3+}	2,2

Многие гидроксиды металлов обладают амфотерными свойствами, поэтому они могут выступать в реакциях и в качестве кислоты, и в качестве основания. Их амфотерность описывается уравнениями

$$[Me(H_2O)_n]^{x+} \underset{H_3O^+}{\overset{OH^-}{\rightleftarrows}} [Me(H_2O)_{n-x}(OH)_x] \underset{H_3O^+}{\overset{OH^-}{\rightleftarrows}} [Me(OH)_n]^{(n-x)-} \qquad (5.12)$$

или на примере амфотерных свойств гидроксида хрома:

$$[Cr(H_2O)_6]^{3+} \underset{H_3O^+}{\overset{OH^-}{\rightleftarrows}} [Cr(H_2O)_3(OH_3)] \underset{H_3O^+}{\overset{OH^-}{\rightleftarrows}} [Cr(OH)_6]^{3-} \qquad (5.13)$$

В этих реакциях координационные числа ионов металлов определяют максимальные числа присоединяемых гидроксогрупп, хотя их фактическое число определяется концентрацией OH-ионов в растворах.

Было найдено, что в растворах существуют полимерные формы соединения алюминия, сурьмы и германия в виде одноядерных комплексных структур

$$[Al(OH_4)]^-, \quad [Sb(OH)_6]^-, \quad [Ge(OH)_6]^-$$

а соединения галлия и цинка находятся в растворах в виде двухъядерных полимерных комплексов:

$$[Ga(OH)_8]^{2-}, \quad [Zn(OH)_8]^{2-}$$

Подобные комплексы образуются, если к нагретому кислому раствору гидроксокомплекса медленно прилить щелочь в количестве меньшем, чем требуется по стехиометрии для нейтрализации.

При этом протекают реакции гидролиза и оляции *:

$$[Cr(H_2O)_6]^{3+} \underset{}{\overset{\text{гидролиз}}{\rightleftarrows}} [Cr(H_2O)_5OH]^{2+} + H^+ \qquad (5.14)$$

$$\left[(H_2O)_4Cr\begin{matrix}OH\\ OH_2\end{matrix}\right]^{2+} + \left[\begin{matrix}H_2O\\ HO\end{matrix}Cr(H_2O)_4\right]^{2+} \xrightarrow{\text{оляция}}$$

$$\longrightarrow \left[\begin{matrix} & H & \\ & | & \\ & O & \\ (H_2O)_4Cr & & Cr(H_2O)_4 \\ | & & | \\ OH & & OH_2 \end{matrix}\right]^{4+} + H_2O \qquad (5.15)$$

При этих реакциях возможен переход всех гидроксогрупп в оловые группы комплексного соединения

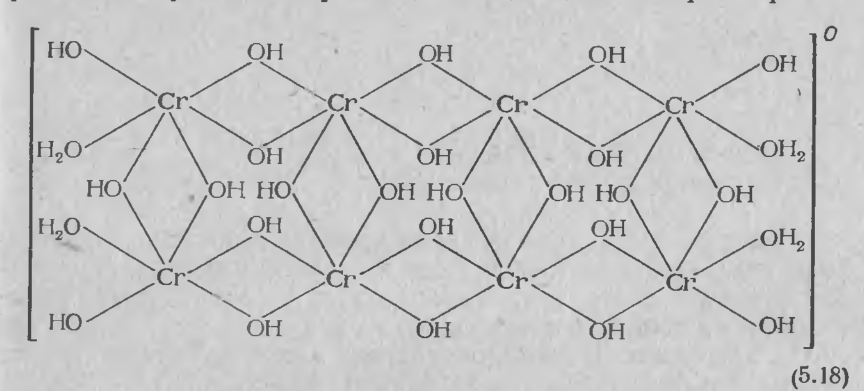
$$\left[\begin{matrix} & H & \\ & | & \\ & O & \\ (H_2O)_4Cr & & Cr(H_2O)_4 \\ | & & | \\ OH & & OH_2 \end{matrix}\right]^{4+} \longrightarrow \left[\begin{matrix} & H & \\ & | & \\ & O & \\ (H_2O)_4Cr & & Or(H_2O)_4 \\ & C & \\ & | & \\ & H & \end{matrix}\right]^{4+} + H_2O \qquad (5.16)$$

* Оляцией называют процесс образования из гидроксосоединений оловых комплексов, в которых атомы металла связаны группами OH. Эти группы, по предложению Вернера, были названы «ол-группы», чтобы отличить их от гидроксогрупп.

с последующим образованием полимерных соединений, представляющих собой агрегаты, близкие по размерам к коллоидным частицам, как, например:

$$\left[\begin{array}{ccccccccccccc} & & H & & H & & H & & H & & H & & \\ & H_2O & O & H_2O & O & H_2O & O & H_2O & O & H_2O & O & H_2O & \\ HO & & & & & & & & & & & & OH \\ & Cr & & Cr & & Cr & & Cr & & Cr & & Cr & \\ HO & & & & & & & & & & & & OH \\ & H_2O & O & H_2O & O & H_2O & O & H_2O & O & H_2O & O & H_2O & \\ & & H & & H & & H & & H & & H & & \end{array}\right]^{4+} \qquad (5.17)$$

Образование подобных полимеров протекает со все возрастающим числом оловых мостиков вплоть до образования частиц гидроксида с нулевыми зарядами, осаждающихся из растворов:



(5.18)

Если быстро прилить щелочь в стехиометрическом количестве к гидроксокомплексу, то произойдет быстрое выпадение осадка. Наиболее реакционноспособной частью свежеосажденных гидроксидов являются содержащиеся в них гидроксогруппы, и переход их в процессе старения в оловые группы делает осадок более инертным.

Быстрое осаждение гидроксида из сильно пересыщенных растворов вызывает образование осадка в активной форме из-за несовершенства его решетки и наличия в ней дефектов. Между активным $Me(OH)_{z\,\text{актив}}$ и маточным раствором устанавливается метастабильное равновесие, которое более или менее быстро изменяется по мере совершенствования решетки при ее старении. Поэтому произведения растворимости для свежеобразованных осадков неизменно более высокие, чем для осадков постаревших.

Тенденция образовывать аморфные осадки возрастает с валентностью металла в соответствии с классификацией осадков по Бему и Никлассену (см. гл. 4).

По мере старения первоначально возникшие аморфные осадки гидроксидов или активные формы неустойчивых кристаллических модификаций, как было установлено Фейткнехтом [104], могут

подвергнуться двум видам изменений: активная форма неустойчивой модификации превратится в неактивную или образуется новая более устойчивая модификация. Если оксид металла более устойчив, чем первоначально осажденный гидроксид, может произойти его дегидратация. Когда одновременно протекают несколько процессов, то при старении образуется сложный осадок, как, например:

$$Fe(OH)_3 \text{ (аморфный активный)} \rightarrow \begin{cases} FeO_{n/2}OH_{(3-n)} \text{ (аморфный неактивный)} \\ \alpha\text{-}FeOOH_3 \text{ (активный)} \\ \alpha\text{-}Fe_2O_3 \text{ (кристаллический)} \end{cases} \qquad (5.19)$$

$$Cu(OH)_2 \text{ (активный)} \rightarrow \begin{cases} Cu(OH)_2 \text{ (неактивный)} \\ CuO \text{ (активный)} \end{cases} \qquad (5.20)$$

СТРУКТУРА И ОБРАЗОВАНИЕ ОСНОВНЫХ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ

Вернер в 1907 г. рассматривал в качестве основной соли любую соль, содержащую оксо- или гидроксогруппу в ионном или координированном состоянии. Многие из них имеют определенный химический состав, включающий на один моль средней соли три моля гидроксида. К ним принадлежат как основные синтезированные соли [например, основной нитрат цинка $Zn(NO_3)_2 \cdot 3Zn(OH)_2$ и основной карбонат кобальта $CoCO_3 \cdot 3Co(OH)_2$], так и природные минералы [например, атакамит $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ и лангит $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2 \cdot H_2O$.

По представлениям Вернера, структурные формулы названных минералов имеют вид:

$$\left[Cu\left(\begin{matrix} H \\ | \\ O \\ \diagup \quad \diagdown \\ \quad Cu \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \\ | \\ H \end{matrix}\right)_3\right]Cl_2 \qquad \left[Cu\left(\begin{matrix} H \\ | \\ O \\ \diagup \quad \diagdown \\ \quad Cu \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \\ | \\ H \end{matrix}\right)_3\right]SO_4 \qquad (5.21)$$

атакамит — лангит

В этих структурах центральный атом меди окружен шестью атомами кислорода, а другие атомы металла соединены только с двумя атомами кислорода каждый.

В дальнейшем Фейткнехт установил, что не только центральный атом, но и все другие атомы металла могут быть координационно насыщенными.

По представлениям Фейткнехта, основные соли металлов, как таковые, существуют только в твердом состоянии и при переходе в раствор претерпевают глубокие химические изменения, вызванные образованием комплексных ионов. Он предположил, что структура твердых основных солей находится в соответствии с установленной им же структурной связью генетического характера между основными солями металлов и их гидроксидами. Это проявляется, в первую очередь, в наличии слоистости у структур.

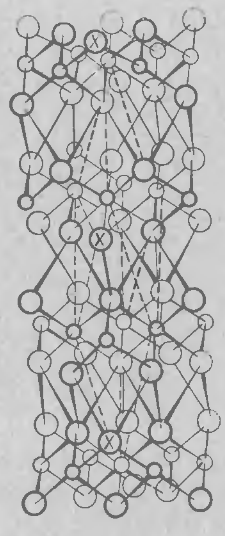


Рис. 5.2. Структура слоистой ромбоэдрической кристаллической решетки (тип С-19).

Фейткнехтом было показано, что переход от структуры гидроксида к структуре основной соли совершается за счет реакционноспособных промежуточных слоев путем замещения гидроксильных групп этих слоев на другие анионы.

Для основных солей, как и для гидроксидов, характерны два типа структур: 1) простая слоистая; 2) двойная или многослойная.

В случае простой слоистой структуры, согласно кристаллохимическим представлениям, замещение групп OH^- на другие анионы возможно, если замещающий анион соизмерим с ионом гидроксила (например, Cl^- или Br^-). Действительно, простая слоистая структура часто наблюдается у основных хлоридов и бромидов металлов. Подобное замещение происходит и у основных нитратов металлов: на место одного гидроксила в решетке гидроксида вступает один атом кислорода группы NO_3^-, а два других атома кислорода выходят из слоя гидроксил-ионов.

При образовании основных солей в их структуре часто сохраняется симметрия расположения ионов металла, характерная для решетки соответствующего гидроксида. Вместе с тем, происходит увеличение расстояний между катионами в зависимости от рода замещающего постороннего аниона. Учитывая это, следует отметить, что возможно как статистическое распределение анионов с непрерывным переходом от состава гидроксида к составу основной соли, так и ограниченное замещение гидроксил-ионов в структуре.

Примеров статистического распределения анионов в структуре обнаружено немного, например основной хлорид кадмия, у которого OH^- замещается на Cl^- изоморфно. Его структура принадлежит к типу С-19, где ионы металла в каждом четвертом слое расположены вертикально друг относительно друга (рис. 5.2).

При ограниченном замещении гидроксил-ионов анионами могут наблюдаться значительные колебания состава соединения (табл. 5.4).

Таблица 5.4

Составы основных солей металлов с простой слоистой решеткой типа С-6

Состав	Параметры решетки	
	a	c
$MgCl_2 \cdot 3Mg(OH)_2$	3,18	5,7
$NiCl_2 \cdot (1,9—4,3)Ni(OH)_2$	3,16—3,19	5,44—5,55
$NiBr_2 \cdot (2,8—3,3)Ni(OH)_2$	3,17—3,19	5,79—5,82
$Ni(NO_3)_2 \cdot (3,8—7,5)\ Ni(OH)_2$	3,12—3,08	6,95—7,25
$Co(NO_3)_2 \cdot 3Co(OH)_2$	3,17	6,96

Принцип построения основных солей с двойной слоистой структурой соответствует принципу построения структуры α-формы гидроксида. Межплоскостные расстояния у главных (упорядоченных) слоев также сохраняются приблизительно постоянными. Схематически строение основной соли с двойной слоистой структурой можно представить следующей формулой:

$$\left[\underset{\text{главный слой}}{4Me(OH)_2} \rightleftharpoons \underset{\text{промежуточный слой}}{Me(OH)Cl}\right] \qquad (5.22)$$

Здесь главный слой состоит из гидроксида, а промежуточный слой представляет собой неупорядоченную основную соль.

Вместе с тем, наблюдается некоторое отступление от закономерной структуры гидроксида с гексагональной слоистой решеткой типа С-6, заключающееся в том, что главные слои не только сдвинуты относительно друг друга, но этот сдвиг приводит к ромбоэдрическому построению слоистой решетки, как у гидроксидов типа С-19. В табл. 5.5 представлены данные, характеризующие

Таблица 5.5

Характеристика основных солей с двойной слоистой структурой и наличием неупорядоченных промежуточных слоев

Соль	Состав	Параметры решетки	
		a	c
Основной хлорид кобальта	$[4Co(OH)_2 \rightleftharpoons Co(OH)Cl]$	3,13	8,2
Основной бромид кобальта	$[4Co(OH)_2 \rightleftharpoons Co(OH)Br]$	3,13	8,2
Основной гидроксид кобальта	$[4Co(OH)_2 \rightleftharpoons Co(OH)O]$	3,06	7,8
Основной нитрат кобальта	$[4Co(OH)_2 \rightleftharpoons CoO(NO_3)_2]$	3,07	7,9

основные соли с двойной слоистой структурой, аналогичной типу С-19. Из-за наличия неупорядоченных промежуточных слоев внедрение в них различного числа анионов может приводить к образованию нестехиометрических соединений.

Сложные слоистые структуры неустойчивы и стремятся образовывать соединения предельного типа $MeX_2\,(3—4)\,Me(OH)_2$, как это видно из данных табл. 5.6.

Таблица 5.6

Основные соли предельного состава со сложной двойной слоистой структурой

Состав	Параметры решетки		Состав	Параметры решетки	
	a	c		a	c
$ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$	3,17	7,90	$ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2$	3,15	10,5
$ZnBr_2 \cdot 4Zn(OH)_2$	3,17	8,25	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4Cd(OH)_2$	3,40	9,35
$Zn(NO_3)_2 \cdot 4Zn(OH)_2$	3,17	9,8	$2CoSO_4 \cdot 3Co(OH)_2$	3,17	10,6

Указанными особенностями замещения одних структурных элементов другими объясняется неоднократно подтвержденный факт образования многих основных солей металлов в виде определенных соединений.

Переходя к вопросу о механизме образования основных солей металлов при химическом осаждении из растворов, следует отметить исследования Фошерра [99], показавшего наличие в растворах основных солей алюминия, бериллия, висмута, меди, свинца и хрома комплексных ионов и координационный характер их строения, работы Лейка и Гудинга [105], рассмотревших природу ионов кадмия в растворах карбонатов, Полинга [106] о существовании в растворах основных ионов никеля $[Ni(H_2O_6)]^{2+}$, Миронова [107], показавшего координационный характер строения основных солей лантана, Гордиенко [108], установившего существование моноядерного гидроксокомплекса.

Рассмотрим на примере основного карбоната никеля [109, 110] механизм образования в растворах и выпадения в осадок основных солей металлов. Добавление к раствору никелевой соли небольшого количества раствора карбоната, содержащего из-за своего частичного гидролиза [по реакции (4.11)] ионы CO_3^{2-}, HCO_3^-, OH^-, приводит к их взаимодействию по следующей схеме.

Наличие в реакционной смеси ионов OH^- вызывает гидролиз аквакомплексов с образованием гидроксокомплексов *B* и *C* по реакциям:

$$\underset{\text{аквакомплекс } A}{[Ni(H_2O)_6]^{2+}} \xrightleftharpoons{OH^-} \underset{\text{гидроксокомплекс } B}{[Ni(H_2O)_5OH]^+} + H^+ \qquad (5.23)$$

С дальнейшим добавлением к реакционной смеси новых количеств осадителя, повышающих pH среды, усиливается переход

к образованию в растворе более основного гидроксокомплекса C:

$$[Ni(H_2O)_5OH]^+ \overset{OH^-}{\rightleftarrows} \underset{\text{гидроксокомплекс } C}{[Ni(H_2O)_4(OH)_2]} + H^+ \qquad (5.24)$$

Получившиеся гидроксокомплексы подвергаются в щелочной среде дальнейшему превращению в реакциях оляции с образованием промежуточных оловых комплексов (комплексов D и E) по схеме:

$$\left[(H_2O)_4Ni\begin{matrix}OH\\OH_2\end{matrix}\right]^+ + \left[\begin{matrix}H_2O\\HO\end{matrix}Ni(H_2O)_4\right]^+ \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows \underset{\text{оловый комплекс } D}{\left[\begin{matrix} & H & \\ & | & \\ & O & \\ (H_2O)_4Ni & & Ni(H_2O)_4 \\ OH_2 & & HO \end{matrix}\right]^{2+}} + H_2O \qquad (5.25)$$

$$\left[\begin{matrix} & H & \\ & | & \\ & O & \\ (H_2O)_4Ni & & Ni(H_2O)_4 \\ OH_2 & & HO \end{matrix}\right]^{2+} \longrightarrow \underset{\text{оловый комплекс } E}{\left[\begin{matrix} & H & \\ & | & \\ & O & \\ (H_2O)_4Ni & & Ni(H_2O)_4 \\ & O & \\ & | & \\ & H & \end{matrix}\right]^{2+}} + H_2O \qquad (5.26)$$

Атомы никеля, связываясь оловыми мостиками (OH^--группами), становятся менее растворимыми и, переходя величину произведения растворимости, составляющей по данным Джена и Прасада [111] $1{,}0\cdot10^{-16}$, выпадают в осадок.

Оловые комплексы D и E, имеющие двойные заряды, способны ассоциировать в растворе с анионами, в нашем случае с группами CO_3^{2-}, и образовывать твердые основные карбонаты.

Так, например, по данным Молья и Мирти [110], при осаждении на холоду (25 °C) из эквимолекулярных количеств растворов соли никеля и карбоната натрия осадок основного карбоната имеет состав $NiCO_3\cdot Ni(OH)_2\cdot 4H_2O$ или

$$\left[\begin{matrix} & H & \\ & | & \\ & O & \\ (H_2O)_2Ni & & Ni(H_2O)_2 \\ & O & \\ & | & \\ & H & \end{matrix}\right]^{2+} CO_3^{2-} \qquad (5.27)$$

В этом случае четыре молекулы воды связаны с атомами металла иондипольным взаимодействием, а две гидроксильные группы входят составной частью в решетку соединения. Идентичный химический состав — $NiCO_3\cdot Ni(OH)_2\cdot 4H_2O$ имеет природный минерал церазит, найденный в США и Италии.

Если же применять повышенный расход осадителя (150% от стехиометрического количества), то выпадающий осадок имеет состав, отличающийся от состава осадка (5.27). Его состав $NiCO_3\cdot 2Ni(OH)_2\cdot 4H_2O$ или

$$\left[\begin{matrix} & H & & H & \\ & | & & | & \\ & O & & O & \\ (H_2O)_2Ni & & Ni & & Ni(H_2O)_2 \\ & O & & O & \\ & | & & | & \\ & H & & H & \end{matrix}\right]^{2+} CO_3^{2-} \qquad (5.28)$$

Здесь в комплексе никель имеет четверную координацию и соседние атомы металла связаны четырьмя связующими группами OH. Четыре молекулы воды скоординированы с двумя атомами металла на концах.

В процессе старения осадка, находящегося в контакте с водой, протекает вторичное химическое взаимодействие — гидролиз, осадок становится более основным, а структура его совершенствуется.

Состав постаревшего осадка выражается формулой $NiCO_3 \times 3Ni(OH)_2\cdot 4H_2O$ или:

$$\left[\begin{matrix} & H & \\ & | & \\ & O & \\ (H_2O)\,Ni & & Ni\,(H_2O) \\ & O & \\ & | & \\ & H & \\ HO & & OH \\ & H & \\ & | & \\ & O & \\ (H_2O)\,Ni & & Ni\,(H_2O) \\ & O & \\ & | & \\ & H & \end{matrix}\right]^{2+} CO_3^{2-} \qquad (5.29)$$

Если осадок основного карбоната никеля промывать горячей (кипящей) водой, то происходит изменение его состава и структуры из-за протекания гетерогенной реакции гидролиза и процесса дегидратации основной соли. Составы осадка могут быть представлены формулами:

$NiCO_3\cdot 9Ni(OH)_2\cdot 6NiO\cdot 5H_2O$ и $NiCO_3\cdot 12Ni(OH)_2\cdot 9NiO\cdot 6H_2O$

Следовательно, одним из важнейших элементов получения основного карбоната никеля является его синтез через промежуточ-

ное образование комплексных основных ионов никеля и его гидроксида. В согласии с принципом кристаллохимического соответствия Данкова существует тесная связь между структурой гидроксида никеля и его основным карбонатом. Это положение отвечает современным структурным данным об основных солях металлов.

В литературе имеется довольно много данных о структуре основного карбоната никеля. Розетти Имелек (1954 г.) нашли, что основой его структуры является слоистая решетка $Ni(OH)_2$, в которую внедрены группы CO_3^{2-}, т. е. отнесли его к солям типа Фейткнехта.

В работе Лонге-Эскард и Меринга [112] было показано, что адсорбированные слоистой решеткой гидроксида никеля группы CO_3^{2-} располагаются между слоями, состоящими из групп OH^-. В слоистой структуре один слой групп CO_3^{2-} приходится между двумя слоями групп OH^-. При этом в кристаллической решетке создаются аномальные межплоскостные расстояния, которые отличаются по величине от расстояний в решетке основного хлорида, например $d_1 = 0{,}68$ нм и $d_2 = 0{,}78$ нм. Величина d_2 близка к сумме диаметра иона CO_3^{2-} и толщины слоя гидроксила. Отмечалось, что с захватом групп CO_3^{2-} рост и агрегирование частиц осадка приостанавливается.

Бакэ в 1953 г. нашла, что замена адсорбированных гидроксидом никеля групп CO_3^{2-} на группы OH^- может происходить как на поверхности, так и в объеме осадка. Свежеобразованный первичный осадок имеет весьма несовершенную структуру, зависящую от условий образования основной соли. С изменением параметров процесса осаждения кристаллическая решетка способна как к добавочному внедрению групп CO_3^{2-}, так и к обратному замещению их на группы OH^-. В первом случае происходит дальнейшая деформация кристаллической решетки, во втором — ее совершенствование.

На состав и структуру основного карбоната никеля оказывают сильное влияние условия химического осаждения, старения осадка в контакте с маточным раствором, промывки осадка водой от маточного раствора и примесей.

Аналогичен [113] механизм образования коллоидно-растворенных мицелл состава $F_2O_3(OH)_5Cl$, как конечного продукта гидролиза соли железа $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ при медленном подщелачивании бикарбонатом натрия разбавленных растворов.

Глава 6

КЛАССИФИКАЦИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКА ОСНОВНЫХ МЕТОДОВ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ

Известен ряд методов химического осаждения из растворов, используемых в химической промышленности, цветной металлургии, атомной и полупроводниковой технике, в лабораторной аналитической практике и др. Условия, создаваемые каждым из применяемых методов осаждения, по-разному влияют на процессы образования новой твердой фазы, роста и старения ее частиц.

Значительные трудности возникают на практике из-за отсутствия установившихся наименований различных методов химического осаждения из растворов. Один и тот же метод или вариант метода осаждения различные исследователи именуют по-разному. Так, например, один из методов осаждения именуют: осаждение при чрезвычайном разбавлении растворов (Хан), буферный метод (Николаев), осаждение при постоянном pH (Боресков), полунепрерывный метод осаждения (Вассерман).

Все ныне известные процессы химического осаждения и их варианты можно сгруппировать в три группы: периодические, полунепрерывные и непрерывные. Принципиальным отличием их друг от друга является различие в возможности сохранения постоянства физико-химических и технологических условий в течение процесса осаждения. Наибольшее число вариантов предложено и осуществлено на практике для периодического процесса осаждения.

Периодический процесс ведут циклами, включающими стадию собственно процесса осаждения и стадию опорожнения реактора и подготовки его к новой операции.

Полунепрерывный процесс осаждения состоит из периодических циклов, включающих стадии собственно процесса осаждения и опорожнения реактора, как и у периодического процесса. Отличным является подача реагентов путем одновременного сливания рассчитанных объемов растворов (осадителя и осаждаемого) непрерывно, но раздельно в реактор, в котором находится некоторый объем воды или суспезии от предыдущей операции.

Полунепрерывный процесс не позволяет полностью обеспечить постоянство всех физико-химических и технологических условий осаждения. Однако ряд параметров (в их числе важнейший параметр — pH) может сохраняться постоянным.

При непрерывном процессе химического осаждения раствор подают в некоторый объем перемешиваемой суспензии,

находящейся в реакторе в течение любого промежутка времени, непрерывно, одновременно, но раздельно (осадитель и осаждаемое вещество). Часть образующейся суспензии непрерывно уходит из реактора на последующие технологические операции. Непрерывный процесс в установившемся режиме позволяет полностью обеспечить постоянство всех физико-химических и технологических условий осаждения.

Как мы полагаем, все методы химического осаждения из растворов по фазовому состоянию реагирующих веществ могут быть разделены на гетерогенные и гомогенные.

В методах первой группы осадитель и осаждаемое вещество до химического взаимодействия находятся в разных фазах. Лишь при их смешивании протекает процесс химического осаждения. По фазовому состоянию реагирующих веществ наблюдаются три характерных типа взаимодействий: 1) раствор с раствором; 2) раствор с газом; 3) раствор с твердым веществом.

В методах второй группы осадитель и осаждаемое вещество находятся в одной фазе (растворе), не будучи, однако, способными вступить в химическое взаимодействие. Процесс осаждения может начаться и медленно протекать вследствие промежуточного постепенного образования осадителя во всем объеме раствора за счет дополнительной химической реакции. Характерные реакции гомогенного осаждения: 1) разложение комплексного соединения; 2) реакции гидролиза.

Рассмотрим основные особенности характерных типов взаимодействий.

ГЕТЕРОГЕННЫЕ МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

Взаимодействие раствора с раствором. Рассматриваемый тип взаимодействия при химическом осаждении из растворов является наиболее известным и чаще применяемым в производственной и аналитической практике. Используют два основных варианта взаимодействия этого типа:

1. Приливание одного из растворов (осадителя) в определенный объем другого раствора, содержащего осаждаемые ионы.
2. Сливание одновременно, но раздельно обоих растворов в некоторый объем суспензии (осадок + маточный раствор) или воды.

Метод «приливания» по способу проведения во времени является периодическим.

Главными недостатками рассматриваемого метода являются: 1) непрерывное изменение подавляющего большинства физико-химических и технологических условий от начала к концу периодического процесса осаждения; 2) наличие в реакционной смеси избытка одного из реагентов; 3) наличие значительных локальных пересыщений в растворе.

Избыток одного из реагентов против стехиометрического соотношения определяет возникновение и протекание вторичных межфазовых взаимодействий в системах с осадками переменного состава. Наличие локальных пересыщений в реакционной смеси, зависящее от технологических условий осаждения и конструктивных особенностей устройства для ввода и распределения раствора осадителя в суспензии, вызывает образование осадка с ухудшенными физическими свойствами. Поэтому рассматриваемый метод осаждения не может быть рекомендован к использованию при решении задачи получения химических осадков с заданным составом и свойствами.

Для получения осадков с улучшенными, а в некоторых случаях с желаемыми физическими свойствами были предложены и на практике применяются модификации метода «приливания». В них используют благоприятное воздействие на физические свойства осадков одного из параметров процесса осаждения.

Примером модифицирования метода «приливания» является метод Спиро (1938 г.), названный им «методом наращивания» для получения укрупненных частиц осадков с хорошей фильтрующей способностью. Здесь использовано воздействие суспензии из ранее образованной твердой фазы на величину частиц образующегося осадка. Наблюдаемый при этом рост частиц осадка идет за счет уменьшения числа центров образования новых частиц и аналогичен росту кристаллов в присутствии «затравки». Осаждение проводят в несколько повторяющихся циклов «наращивания» частиц, в каждом из которых осадок, полученный в предыдущем цикле, остается в реакторе, и в его присутствии в качестве «затравки» ведут осаждение новых порций осадка.

Метод «сливания» по способу его проведения во времени может быть полунепрерывным или непрерывным. Он обеспечивает постоянство физико-химических и технологических условий в процессе осаждения и тем самым облегчает решение задачи получения осадков с заданными свойствами и составом.

Полунепрерывный метод «сливания» не позволяет полностью решить указанную задачу, так как некоторые внутренние параметры этого процесса (затравка осадком, концентрация растворов, удельный объем суспензии, из которого происходит выделение осадка) непрерывно изменяются во время осаждения. В силу этого его использование в общем случае дает возможность получить осадок не с заданными, а с улучшенными физическими свойствами против показателей, достигаемых при применении метода «приливания». Полунепрерывный процесс позволяет получить осадок с заданным составом, так как сохраняется постоянным pH и отсутствует избыток одного из реагентов в реакционной смеси.

Применение непрерывного процесса осаждения методом «сливания» в установившемся режиме позволяет обеспечить постоянство всех физико-химических и технологических условий этого процесса. Путем автоматического регулирования внутренних и

внешних параметров в выбранных диапазонах величин, он дает возможность получать осадки с заданными свойствами и составом. Например, для получения хорошо фильтрующегося и легко отмываемого от примесей осадка основного карбоната никеля [140] применяется непрерывный метод с «затравкой» осадком, для получения осадка гидроксида никеля с определенными электрическими и физическими свойствами [114] — метод без «затравки» осадком. В условиях непрерывного процесса осаждения может быть осуществлено элиминирование отрицательного воздействия параметра пересыщения раствора на физические свойства осадка.

Использование непрерывного процесса химического осаждения из растворов методом «сливания» может быть рекомендовано во всех известных случаях, а полунепрерывного процесса осаждения — с некоторым ограничением, связанным с учетом заданных конкретных свойств осадка.

Взаимодействие раствора с газом. По способу проведения во времени рассматриваемого взаимодействия процесс может быть полунепрерывным и непрерывным. Возможны варианты метода, позволяющие, например, вести процесс осаждения с «затравкой» осадком или без нее.

Тип взаимодействия раствор—газ в условиях осаждения из растворов представляет значительный теоретический и практический интерес. При его использовании создаются своеобразные физико-химические условия для образующегося осадка из-за того, что: 1) газообразный осадитель по своей малой объемной концентрации в растворе почти не вызывает пересыщения его; 2) отсутствие разбавления раствора газообразным осадителем позволяет сохранять объем, из которого происходит выделение осадка, постоянным. В этих условиях образующийся осадок имеет, как правило, хорошие физические свойства.

Так, например, Николаев изучал применение газообразного осадителя CO_2 при получении гидроксида алюминия путем карбонизации алюминатного раствора по реакции:

$$2NaAlO_2 + CO_2 + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + Na_2CO_3 \qquad (6.1)$$

Он нашел, что образующийся осадок $Al(OH)_3$ имеет весьма высокий коэффициент фильтрации, в 500—1000 раз превышающий $K_ф$ обычных осадков. По эффективности этот метод сравним с методом гомогенного осаждения. Объяснение этому нужно искать в особенностях химического взаимодействия в процессе карбонизации алюминатных растворов.

По Лайнеру [115], в процессе карбонизации углекислый газ первоначально взаимодействует со свободной щелочью алюминатного раствора с образованием карбоната натрия. Обедненный щелочью алюминатный раствор становится нестойким и подвергается постепенному самопроизвольному гидролитическому

распаду во всем объеме раствора. Гидролиз протекает по реакции:

$$2NaAlO_2 + 4H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 3H_2O + 2NaOH \qquad (6.2)$$

Лишь в конце процесса карбонизации происходит разложение алюмината натрия до гидроксида из-за непосредственного взаимодействия с углекислым газом по реакции (6.1).

На практике рассматриваемый тип взаимодействия раствор—газ нашел широкое применение на глиноземных заводах, работающих по методу спекания (см. гл. 12).

Взаимодействие твердого вещества с раствором. Имеются два варианта осаждения взаимодействием твердого вещества с раствором: в жидкой фазе и на поверхности раздела фаз. В обоих вариантах процесс осаждения ведут периодическим методом.

По первому варианту, являющемуся модифицированным методом «приливания», осаждения ведут постепенной подачей твердого осадителя в раствор, содержащий осаждаемые ионы. За счет медленного и постепенного растворения твердого осадителя несколько снижается пересыщение раствора в процессе осаждения. В этих условиях возможно получение осадков с улучшенными физическими свойствами.

По второму варианту взаимодействие реагентов протекает на поверхности твердого вещества. Получаемый осадок, как было показано Фейткнехтом, отличается несовершенством своей структуры и нестабильностью. Лишь при старении осадка происходит совершенствование его структуры. Эта особенность топохимического осаждения использована Сахаровым с сотрудниками [116] для получения кристаллоподобных аморфных гидроксидов ниобия и тантала.

Рассматриваемый периодический тип осаждения мало известен. Его редко применяют из-за нетехнологичности и малой производительности.

ГОМОГЕННЫЕ МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ

Гомогенные методы химического осаждения принадлежат к медленным технологическим процессам. Принципиальное их отличие от гетерогенных методов в том, что осадитель не приливают к раствору, содержащему осаждаемые ионы, а он медленно и постепенно образуется за счет протекающей химической реакции во всем объеме раствора.

Они имеют самостоятельное и важное значение в тех случаях, где требуется избежать в процессе осаждения локальных пересыщений раствора, неизбежно возникающих в местах ввода одного

реагента в другой. Получаемые осадки компактны, хорошо фильтруются и сравнительно легко отмываются от водорастворимых примесей. Регулированием скорости образования в растворе ионов осадителя, как и выбором подходящего осадителя, можно подобрать условия, позволяющие решить нелегкую задачу фракционного разделения редкоземельных элементов.

Предложено много вариантов метода гомогенного осаждения. Все они, в основном, по характеру процесса осаждения являются периодическими и различаются получаемым продуктом и химизмом процесса. Различие химизма связано с протеканием гидролиза основного или вспомогательного соединения или с разложением промежуточно образованного комплексного соединения. Последнее направление получило свое развитие после открытия в 1945 г. Шварценбахом комплексонов, являющихся производными иминодиуксусной кислоты.

Рассмотрим кратко основные варианты метода гомогенного осаждения.

Гидролиз основного вещества в растворе. Способ декомпозиции алюминатных растворов или так называемой «выкрутки» был предложен А. Байером в 1889 г. для получения оксида алюминия. В этом процессе осаждение гидроксида алюминия происходит по принципу гомогенного осаждения за счет самопроизвольного распада алюминатных растворов при их продолжительном механическом перемешивании («выкрутке»). Гидролиз алюмината натрия протекает во всем объеме перемешиваемого раствора при его незначительном пересыщении.

Единого мнения о природе и механизме разложения алюминатных растворов до настоящего времени нет. По Пономареву [118], процесс разложения растворов состоит из следующих основных этапов: 1) гидролиз алюмината натрия с образованием в растворе золя гидроксида алюминия; 2) коагуляция золя в осадок под влиянием «затравки» гидроксида алюминия; 3) дегидратация гидроксида алюминия; 4) кристаллизация оксида алюминия.

Согласно Кузнецову [119], раствор алюмината натрия представляет собой ионный раствор с незначительным содержанием золя гидроксида алюминия. В нем содержатся комплексные анионы вида: $Al(OH)_4^-$, $Al(OH)_5^{2-}$ и $Al(OH)_6^{3-}$. Выпадение в осадок гидроксида алюминия из раствора алюмината натрия протекает ступенчато по обратимым реакциям. Конечной из этих реакций является реакция:

$$Al(OH)_4^- \rightleftarrows Al(OH)_3 + OH^- \quad (6.3)$$

Ионную природу алюминатных растворов признает Лайнер [115].

Гидролиз вспомогательного вещества в растворе. При гомогенном осаждении с применением реакции гидролиза вспомогательного вещества в растворе, осадки обычно получают в виде гидроксидов, основных солей или сульфидов.

Фоггом и Гессом в 1936 г. было предложено использовать в качестве вспомогательного гидролизующегося соединения мочевину $CO(NH_2)_2$ для фракционного осаждения р. з. э. Гидролитическое расщепление мочевины протекает по реакции:

$$CO(NH_2)_2 + 3H_2O \rightarrow 2NH_4OH + CO_2 \quad (6.4)$$

Процесс гидролиза ведут при 90—100 °C, так как будучи весьма слабым основанием, мочевина лишь в этих условиях гидролизуется с достаточной скоростью. Выделяющиеся ионы аммония повышают pH раствора и вызывают фракционное выпадение гидроксидов р. з. э. в виде компактного осадка, который легко оседает и без затруднений отмывается от водорастворимых примесей. Адсорбция и соосаждение примесей осадком в этих условиях происходят в минимальной степени.

Уиллард и Танг в 1937 г. показали целесообразность выделения в осадок не гидроксидов, а основных солей, так как их осадки более компактны. По данным Гордона (1952 г.), осадок основного сульфата олова (IV) компактнее осадка гидроксида более чем в 20 раз.

Для получения сульфидов с использованием гомогенного осаждения применяют в качестве вспомогательного соединения тиоацетамид (CH_3CSNH_2). Как показали Свифт, Батлер и Петерс [121, 122], гидролиз тиоацетамида в кислом растворе протекает по прямой реакции при 90 °C:

$$CH_3CSNH_2 + H_2O \rightarrow CH_3CONH_2 + H_2S \quad (6.5)$$

Разложение комплексного вещества в растворе. Для фракционного разделения р. з. э. был с успехом использован метод гомогенного осаждения с регулируемым разложением комплексных соединений в растворе.

Бек в 1949 г. использовал с этой целью образование комплексных соединений при растворении твердых оксалатов, фторидов р. з. э. в щелочном растворе нитрилотриуксусной кислоты (трилон А). При последующем подкислении образовавшегося раствора происходит разложение комплексного соединения, с выпадением в осадок исходной труднорастворимой соли р. з. э. Разрушение комплексных соединений р. з. э. идет при различных значениях pH, что позволяет фракционированно провести их разделение путем ступенчатого осаждения.

Марш в 1950 г. использовал для разделения р. з. э. координационный заместитель для р. з. э. — этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТА, трилон В), которая образует растворимые

в воде комплексы с большинством металлов в соотношении 1 : 1. Для разделения р. з. э. Марш растворял их оксалаты при сильном нагревании в растворе аммонийной соли ЭДТА. Образующиеся комплексные соединения р. з. э. состава $(NH_4)_3[Me(C_{10}H_{16}O_8N_2)C_2O_4]$ при последующем подкислении раствора соляной или щавелевой кислотой разлагаются, а выпадающие во всем объеме раствора в условиях гомогенного осаждения оксалаты р. з. э. собираются в виде отдельных фракций.

Будезинский [40], используя ЭВМ, дал метод расчета оптимальных условий гомогенного осаждения с применением ЭДТА. Эспиноса с сотрудниками [123] провели сравнительное изучение осадков 8-оксихинолина алюминия, полученных гомогенным и обычным осаждением. По данным электронной микроскопии, осадок, полученный обычным осаждением, представляет конгломерат кристаллов размером 1 мкм, а осадок гомогенного осаждения — 40—50 мкм.

Глава 7

ОБРАЗОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ОСАДКОВ С ЗАРАНЕЕ ЗАДАННЫМИ ФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Для решения задач, связанных с получением осадков с заранее заданными физическими свойствами, необходимы знание важнейших закономерностей, связывающих физико-химические и технологические условия процесса осаждения с формой образующегося осадка.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОСАЖДЕНИЯ ВЕЙМАРНА

Крупный вклад в изучение теории образования химических осадков, в установление зависимостей их структуры, физических свойств от условий осаждения был сделан Веймарном в 1908—1926 гг. В основе его представлений об образовании осадков лежат взгляды Тамманна о зарождении кристаллов в растворах, высказанные им в качественной форме (см. гл. 1).

Согласно представлениям Веймарна (1926 г.), процесс осаждения протекает в две стадии: 1) образование в растворе кристаллизационных центров в виде комплексов или агрегатов молекул; 2) рост кристаллических зародышей.

Кинетика первой стадии осаждения описывается уравнением Веймарна:

$$W = K\frac{Q-L}{L} = K\frac{P}{L} = KU \qquad (7.1)$$

Здесь W — скорость химического осаждения; Q — общее количество твердого вещества, возникающего в растворе, в единице объема; L — растворимость макрочастиц; K — константа уравнения; P — абсолютное пересыщение; U — относительное пересыщение в начальный момент осаждения.

Эта важнейшая стадия была названа впоследствии индукционным периодом осаждения (см. гл. 3).

Кинетика второй стадии осаждения определяется диффузионным ростом зародышей и описывается уравнением диффузии Нойеса—Нернста

$$V = \frac{D}{\delta} S (Q' - L') \qquad (7.2)$$

где V — скорость роста зародышей; D — коэффициент диффузии; δ — длина диффузионного пути; S — поверхность частицы;

Q' — концентрация раствора, в котором происходит рост кристаллических зародышей; L' — растворимость частиц осадка при данной степени их дисперсности.

Форма и гранулометрический состав выпадающего осадка определяется соотношением скоростей на первой и второй стадиях процесса его образования.

Скорость осаждения находится в прямой зависимости от относительного пересыщения раствора U: снижается с уменьшением U и возрастает с увеличением U. Эту зависимость Веймарн получил не из экспериментальных данных, а как теоретически наиболее вероятную. По опытным данным, скорость осаждения при прочих равных условиях тем больше, чем выше абсолютное пересыщение раствора P; при равных P скорость осаждения тем выше, чем меньше растворимость макрочастиц. При этом следует учитывать, что обычно скорость осаждения весьма велика по сравнению со скоростью роста V частиц осадка.

Со скоростью осаждения тесно связаны формы выпадающего осадка (студенистый, творожистый, кристаллический и др.). Его форму, согласно Веймарну, характеризует U [см. уравнение (7.1)]. Для получения крупнокристаллического осадка U должен быть как можно меньше, что достигается снижением абсолютного пересыщения или увеличением растворимости макрочастиц в среде, из которой происходит осаждение. При варьировании этих факторов, а следовательно, и скорости осаждения можно изменять форму осадка одного и того же соединения от кристаллического до студнеобразного.

Рассматривая формы выпадающих осадков, Веймарн утверждал, в отличие от существовавших в то время взглядов, что так называемые аморфные осадки являются псевдоаморфными, что они также имеют кристаллическое строение. Их отличие от обычных кристаллических осадков заключается лишь в очень малой величине частиц и несовершенстве их формы. Это было подтверждено в дальнейшем рентгеновским анализом.

Покажем на примере двух соединений — $Al(OH)_3$ и NaCl — влияние рассматриваемых Веймарном двух факторов осаждения на формы образующихся осадков. При большом пересыщении раствора и крайне малой растворимости $Al(OH)_3$ в водных растворах, выпадающий осадок находится в форме студня. Повышая растворимость $Al(OH)_3$, можно получить осадок в другой форме. Если вместо водного раствора применить при осаждении крепкий аммиачный раствор, в котором $Al(OH)_3$ хорошо растворим, то выпадающий осадок будет состоять из микрокристаллов.

При большом пересыщении растворов NaCl выпадает из водных растворов, где он хорошо растворим, в виде правильно образованных кристаллов. Для получения NaCl в другой форме достаточно провести его осаждение из среды, в которой его растворимость резко снижена. Если реакцию образования NaCl, например взаимодействием NaCNS и HCl, провести не в водной среде,

а в смеси амилового спирта и эфира, в которой NaCl нерастворим, то в результате реакции выпадет осадок в творожистой форме.

На основе изучения процессов осаждения примерно шестидесяти труднорастворимых соединений Веймарн установил три обобщенные закономерности, связывающие размеры частиц осадков с условиями осаждения.

Первая закономерность осаждения Веймарна была первоначально открыта в 1906 г. и окончательно сформулирована в 1925 г. в следующем виде: при непрерывном увеличении концентрации реагирующих растворов средний размер частиц осадков, определяемый через заданные промежутки времени после начала осаждения, проходит через максимум. С увеличением продолжительности осаждения концентрация, соответствующая максимальному размеру частиц, уменьшается, а максимальный размер возрастает.

Закономерность аналитически выражается уравнением

$$C = k_1 d^{-n}\left(\frac{k_2}{e^{d^{m}\tau}-1}\right)^{-1} \qquad (7.3)$$

где C — концентрация реагирующего раствора; d — средний размер частиц осадка; n, m, k_1, k_2 — эмпирические константы уравнения; τ — продолжительность осаждения.

Рис. 7.1. Семейство кривых, описывающих первую (τ_1—τ_4) и вторую (τ_5) закономерности осаждения Веймарна; τ — время осаждения ($\tau_1 < \tau_2 < \tau_3 < \tau_4 < \tau_5$). Линия r—s — граница образования типичных осадков.

Обобщение и уравнение, которое его выражает, могут быть представлены графически в виде семейства кривых (рис. 7.1). Как видно из положения кривых (τ_1—τ_4), максимумы на кривых неравнозначны по величине и местоположению: максимальный размер частиц увеличивается и перемещается в область меньших концентраций с увеличением продолжительности осаждения.

В реальных условиях из предельно разбавленных растворов ($C < 0{,}0001 M$) осаждение типичных осадков вообще не происходит. Лишь с увеличением концентрации растворов до 0,001 M осадок образуется первоначально в псевдоаморфной форме, затем после очень продолжительного стояния (до 6 месяцев) под слоем маточного раствора переходит в явно кристаллическую. Эта область кривых осаждения отделена на рис. 7.1 пунктирной линией r—s. Область осаждения, изучавшаяся Веймарном, находится правее пунктирной линии. При увеличении концентрации растворов от 0,001 до 1 M образующиеся осадки являются все менее совершенными с большей долей дендритных форм. При концентрациях растворов >1 M осадки первоначально выпадают

в виде желеобразной массы, с течением времени переходящей в объемистый мелкозернистый осадок.

Вторая закономерность осаждения Веймарна связывает средние размеры частиц осадков по окончании процесса осаждения с концентрацией реагирующих растворов:

$$Cd^n = \text{const} \quad (7.4)$$

Анализ уравнения указывает на уменьшение среднего размера частиц с применением реагирующих растворов повышенной концентрации (кривая τ_5, не имеющая максимума, на рис. 7.1).

Веймарн одним из первых начал изучать осаждение осадков из различных сред (водных и неводных). Исследуя связи растворимости осадков с изменением характера среды, из которой выпадает осадок, он в итоге сформулировал третью закономерность осаждения в следующем виде: если данное вещество имеет различную растворимость в ряде дисперсионных сред, то при любой концентрации раствора частицы наименьшего размера будут образовываться в той среде, в которой их растворимость наименьшая.

Неучет взаимоотношений осадка с его средой является одним из слабых мест теории образования осадков Веймарна. В дальнейшем эта слабость теории Веймарна не позволила дать объяснение новым явлениям, как, например, эффекту Тананаева.

Вслед за Веймарном ряд ученых исследовали связь между размерами частиц осадка и некоторыми его свойствами. Среди них отметим работу Гофера (1939 г.). Им было предложено эмпирическое уравнение для определения размеров частиц осадка в сравнимых условиях его образования

$$M = AL^2 \quad (7.5)$$

где M — величина частиц осадка; A — константа уравнения.

ПРАВИЛО ОСАЖДЕНИЯ ВЕЙМАРНА—ГАБЕРА

Рассмотренные выше три закономерности осаждения явились базой для формулирования правила химического осаждения осадков с хорошими физическими свойствами. Согласно этому правилу, химическое осаждение рекомендуется вести из разбавленных растворов, медленно приливая осадитель, хорошо перемешивая.

Аналогичные выводы можно сделать, если исходить из теории Габера об образовании химических осадков в пересыщенных растворах (см. гл. 1). Соотношение скоростей процесса агрегирования и ориентации определяет форму образующегося осадка в виде рентгеноаморфного или кристаллического.

Если пересыщение раствора велико, то скорость агрегирования возрастает и соотношение скоростей складывается в пользу процесса агрегирования. В этих условиях осадок проходит стадию коллоидной дисперсности и выделяется в рентгеноаморфной форме, и лишь в процессе старения он превращается в кристаллический.

Скорость ориентации у различных веществ при прочих равных условиях тем выше, чем сильнее дипольный характер молекул. Если при невысоком пересыщении скорость ориентации достаточна, то осадок выпадает в кристаллическом виде. Скорость ориентации сильно понижается у гидроксидов металлов с увеличением валентности металла в ряду $Cd(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Ti(OH)_4$. Вследствие этого осадок $Cd(OH)_2$ выпадает в кристаллической форме, а $Fe(OH)_3$ и особенно $Ti(OH)_4$ — в рентгеноаморфной. Так как и теория Габера и правило осаждения Веймарна указывают на необходимость избегать больших пересыщений раствора, полагаем справедливым именовать это правило правилом осаждения Веймарна—Габера.

Как показало дальнейшее изучение процессов химического осаждения, применение правила Веймарна—Габера оправдано не во всех случаях. Ограничение применения его на практике вызвано тем, что оно сформулировано лишь с учетом воздействия двух факторов на процесс осаждения: концентрации растворов и растворимости осадков. Воздействие других факторов (взаимоотношения осадка с дисперсионной средой, воздействие «затравки» осадком и др.) на процесс осаждения этим правилом не охватывается. Область оправданного применения правила Веймарна—Габера будет очерчена ниже.

ЭФФЕКТ Н. А. ТАНАНАЕВА

Исходя из потребностей практики количественного химического анализа неорганических веществ, Н. А. Тананаев в 1934—1935 гг. сформулировал общие положения количественного весового анализа. Все осадки по внешнему виду он разделил на кристаллические и аморфные *. Одним из важных условий аналитического осаждения является, по Тананаеву, требование получения осадка минимального объема при одной и той же массе с тем, чтобы он слабо адсорбировал примеси, легко фильтровался и промывался.

В основу поиска путей получения осадков минимального объема он положил допущение о том, что осадок по объему тем меньше, чем меньше объем раствора, из которого он выделяется. Практически это допущение должно было привести к необходимости применения концентрированных растворов, т. е. что образующийся осадок фактически занимает весь объем раствора. Однако такое допущение противоречило теориям Веймарна и Габера, а также классическому правилу осаждения.

Свое допущение Тананаев проверил при исследовании «аморфных» осадков — $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Al(OH)_3$, CuO, ZnS, $Ni(OH)_3$,

* В действительности большинство осадков, независимо от их внешнего вида, являются, по данным рентгеноструктурного анализа и электронографии, кристаллическими.

$Co(OH)_3$ — сравнительным методом. С этой целью осаждение каждого осадка он проводил параллельно из разбавленных и концентрированных растворов. Осадки, полученные из концентрированных растворов, для удобства манипулирования с ними, обрабатывали аликвотным количеством воды (табл. 7.1).

Таблица 7.1
Эффект Тананаева

Осадок	Раствор	Объем осадка, см³	Осадок	Раствор	Объем осадка, см³
$Al(OH)_3$	Разб.	165	$Cr(OH)_3$	Разб.	57
	Конц.	21		Конц.	21
$Fe(OH)_3$	Разб.	36	CuO	Разб.	18
	Конц.	14		Конц.	10
$Ni(OH)_3$	Разб.	36	ZnS	Разб.	52
	Конц.	12		Конц.	21
$Co(OH)_3$	Разб.	27			
	Конц.	10			

Повышение плотности псевдоаморфных осадков с увеличением концентрации исходных растворов было названо в 1947 г. Клячко эффектом Тананаева. Согласно теории Веймарна, для таких веществ, как $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ при их весьма малой растворимости даже небольшое абсолютное пересыщение растворов ведет к тому, что форма выпадающих осадков должна быть студенистой. При применении концентрированных растворов с возникающим высоким абсолютным пересыщением растворов осадки $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ должны выпадать еще более желеобразными и объемистыми. К аналогичным результатам приводит и теория Габера. Тананаев не смог дать эффекту теоретического обоснования. Вместе с тем на основе своих экспериментальных данных он сделал вывод о недостаточности для практики одного универсального классического правила осаждения.

Основываясь на сделанном им допущении и полученных экспериментальных данных, Тананаев сформулировал два дифференцированных правила осаждения в зависимости от формы выпадающего осадка (аморфный, кристаллический): 1) аморфные осадки необходимо осаждать быстро из концентрированных растворов; 2) кристаллические осадки необходимо осаждать медленно из разбавленных растворов.

Как было указано выше, свое обобщение и вытекающие из него правила Тананаев сделал на неверной теоретической основе, принимая во внимание лишь внешний вид осадков. Поэтому они не получили признания и практического применения ни среди аналитиков, ни среди технологов.

Проверка эффекта Тананаева и предложенных им правил химического осаждения была выполнена Клячко и Кондратюк в 1947 г. на иной теоретической основе, на примерах получения типичных осадков $BaSO_4$ и $Fe(OH)_3$. С этой целью осадки, полученные параллельно по двум правилам осаждения, из растворов различной концентрации и сред (водной и водно-спиртовой), исследовали по кинетике седиментации и изменению конечных объемов осадков. Полученные данные (рис. 7.2) в целом показали повышение плотности псевдоаморфных осадков при осаждении из концентрированных растворов. Клячко, Кондратюк тем самым подтвердили эффект Тананаева и предложенные им правила осаждения при условии, что при их применении необходимо исходить не из внешнего вида осадков, а из отношений между осадком и окружающей его средой.

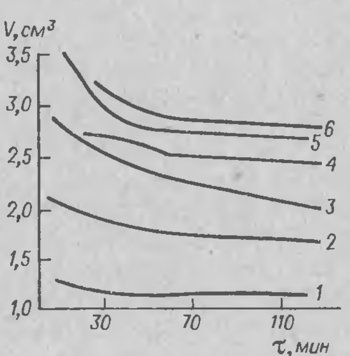


Рис. 7.2. Кинетика седиментации частиц осадка гидроксида железа, полученных из водных растворов; при медленном постепенном прибавлении осадителя (кривые *3, 5, 6*) и одновременном, быстром прибавлении (кривые *1, 2, 4*):
1, 3 — 0,5 н. раствор; *2, 5* — 1 н. раствор; *4, 6* — 5 н. раствор.

При обсуждении экспериментальных результатов с позиций современной коллоидной химии авторы остановились на признании ведущей роли сольватационных явлений в поведении осадков. Исходя из этого, они разделили все осадки на гидрофильные и гидрофобные (соответственно, лиофильные и лиофобные для неводных сред). Однако это деление в некоторой степени условно, так как в природе нет абсолютно лиофобных осадков из-за присущей им небольшой степени сольватации. Сольватация осадков изменяется в зависимости от среды, из которой происходит осаждение. Так, например, осадок $Fe(OH)_3$ является гидрофильным при осаждении из водных растворов и лиофобным (неполностью) при осаждении из спирта; осадок $Mg(OH)_2$ гидрофилен при избытке OH^--ионов в растворе и гидрофобен при избытке в растворе ионов Mg^{2+}.

Исходя из своей классификации осадков, Клячко и Кондратюк показали целесообразность дифференцированного применения двух правил осаждения для получения осадков с хорошими физическими свойствами: 1) лиофобные осадки следует осаждать по классическому правилу медленно, из разбавленных растворов; 2) лиофильные осадки следует осаждать по правилу, предложенному Тананаевым, быстро из концентрированных растворов.

Обращаем еще раз внимание на необходимость учитывать условность указанного деления осадков, так как одно и то же соединение в большом числе случаев может быть получено как в виде лиофильного, так и в виде лиофобного осадка, в зависимости от условий образования. Авторы исследования отметили, что для

высоко концентрированных растворов применимость классического правила осаждения значительно снижается. Учитывая различный характер сольватации осадков в разных средах, они предложили простой метод отнесения осадков к одному из двух правил. Он заключается в проведении опыта осаждения данного осадка из разбавленных растворов один раз быстро, а другой раз медленно. Осадок, получаемый более компактным при быстром осаждении, является в данных условиях лиофильным и его следует осаждать по второму правилу, при медленном — по первому правилу.

Нужно полагать, что сформулированные в новой интерпретации и на новой теоретической основе два правила осаждения могут с успехом использоваться в технологии химического осаждения и в аналитической практике.

Кондратюк в 1957 г. подробно рассмотрела влияние среды на форму и свойства выпадающих осадков. Она установила, что при осаждении псевдоаморфных осадков типа $Mg(OH)_2$ их объем (плотность) сильно зависит от коагулирующего воздействия ионной среды на первичные частицы на стадии коллоидной дисперсности. Эта зависимость приводит к получению различных по свойствам и строению осадков при разных порядках осаждения (см. гл. 8).

Представляется справедливым, учитывая вклад, внесенный исследованием Клячко, именовать правило Тананаева правилом Тананаева— Клячко.

ОБОБЩЕНИЕ НИКОЛАЕВА О ПРЕДЕЛЬНОМ РОСТЕ ЧАСТИЦ ОСАДКА

Николаев в 1947 г. связал характер роста частиц осадков с количественными изменениями их физических свойств. На примере исследования особенностей осаждения осадка $Mg(OH)_2$ он изучил характер роста частиц осадка по изменению коэффициента фильтрации от продолжительности осаждения, по кинетике отстаивания и изменению конечных объемов осадков, по изменению размеров частиц, определяемых микроскопическим и седиментометрическим методами, по изменению поверхности частиц, определяемой эманационным методом. На рис. 7.3 представлена зависимость размеров частиц от времени осаждения. На основе полученных данных Николаев рассмотрел вопрос о характере роста частиц осадков: идет ли рост за счет «истинного» роста или за счет «вторичного укрупнения путем слипания первичных частиц. Осадок, полученный за 20 мин, имел худший коэффициент фильтрации ($K_ф = 2{,}9 \cdot 10^{-9}$ м/с) и более крупные размеры частиц (до 13 мкм), чем осадок, полученный за 90 мин, у которого при лучшем в 9 раз коэффициенте фильтрации ($\approx 26 \cdot 10^{-9}$ м/с) размеры частиц не превышали 8 мкм.

Из приведенных данных Николаев сделал вывод, что с увеличением продолжительности осаждения характер роста частиц осадка изменяется. Происходит вторичное укрупнение частиц за счет слипания в блоки частиц, образовавшихся в начале осаждения. Отмеченную выше плохую фильтруемость осадка, состоящего из блочных частиц, можно объяснить, предположив непрочное слипание в блоки, которые деформируются под влиянием гидростатического напора жидкости при фильтровании.

Известно, что первичные частицы осадка представляют собой реальные кристаллы несовершенной структуры с большим количеством дефектов и громадной поверхностью, обладающей соответственно большой поверхностной энергией. Все это создает условия для ограничения истинного роста молодых частиц за счет процесса блочной кристаллизации и образования вторичных укрупненных частиц. Аналогичный процесс вторичного укрупнения частиц наблюдался и в случае осаждения гипса.

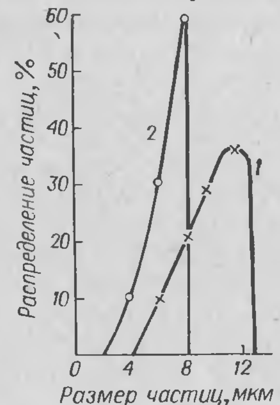


Рис. 7.3. Распределение частиц осадка гидроксида магния по размерам от продолжительности осаждения: *1* — 20 мин; *2* — 90 мин.

Николаев показал, что в более старом осадке отсутствуют вторично укрупненные частицы. Картина распределения частиц по размерам не только полностью воспроизводит картину, характеризующую 90-минутный осадок, но и обнаруживает большую степень гомогенности частиц. Действительно, около 70% частиц имеют радиус 6—8 мкм. Анализ полученных данных указывает на наличие явления предельного роста частиц осадка. Это подтверждает и горизонтальный ход верхней ветви кривой фильтрации осадка на рис. 1.11. Величина предельного роста частиц зависит от условий осаждения.

Николаев по результатам исследования высказал следующее обобщение. Труднорастворимые осадки представляют собой реальные кристаллы, состоящие из неправильно сросшихся блоков, что приводит к внутренним напряжениям и, следовательно, к ограничению их возможных размеров. Последнее определяет максимально возможную скорость фильтрации и оседания, а также упаковку слоя осадка при конечном отстое. Обобщение нашло в дальнейшем подтверждение в работе Кондратюк (1957 г.). Изучая процесс осаждения и структуры псевдоаморфных осадков на примере гидроксида магния, она показала, что частицы осадка $Mg(OH)_2$ представляют конгломераты первичных частиц. Размер первичных частиц 0,03—0,04 мкм, размер конгломерата 5—50 мкм. Различие размеров конгломератов, полученных при разных условиях осаждения ($Mg^{2+} \rightarrow OH^-$; $OH^- \rightarrow Mg^{2+}$), вызвано различной пористостью. Пористость осадка, полученного при осаждении приливанием раствора, содержащего Mg^{2+}, в щелочь составила 74%; пористость при обратном порядке осаждения ($OH^- \rightarrow Mg^{2+}$) составила 32%. Плотность осадков равна, соответственно, 0,6 и 1,6 г/см³.

Глава 8

ОБРАЗОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ОСАДКОВ С ЗАРАНЕЕ ЗАДАННЫМ ХИМИЧЕСКИМ СОСТАВОМ

ЗАВИСИМОСТЬ ХИМИЗМА ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ ОТ МОЛЬНОГО СООТНОШЕНИЯ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

По нашей классификации систем осадок—раствор (см. гл. 4) их можно разделить с учетом особенностей химизма на два типа: тип А — системы с осадками постоянного состава и тип Б — системы с осадками переменного состава. В системах типа А взаимоотношения осадка со средой, из которой он выделяется, не приводя к изменению его химического состава, вызывают у него лиофильность или лиофобность. В системах типа Б характерным является протекание вторичных гетерогенных взаимодействий, изменяющих химический состав осадка и системы осадок—раствор в целом в процессе хемостарения.

Системы с осадками переменного состава

Рассмотрим зависимость химизма образования основной соли и гидроксида меди в системе $Cu(NO_3)_2$—NaOH—H_2O от мольного соотношения реагирующих веществ. По мнению Хейбела (1949 г.), первоначальным продуктом реакции является гидроксид меди, который затем реагирует с растворенной солью меди и дает основную соль.

По данным Фейткнехта и Шиндлера [104], при добавлении щелочи к раствору соли меди в количестве, меньшем эквивалентного, образуется основная соль в активной форме, которая переходит в неактивную в процессе старения. Основной нитрат меди, по данным Фейткнехта и Студера (1950 г.), имеет простую слоистую решетку типа С-6 (например, $CdCl_2$). Его образование происходит за счет замещения части гидроксильных групп в гидроксиде меди на NO_3^-. В присутствии щелочи основной нитрат, по мнению Кольшюттера, переходит в гидроксид.

Физико-химическое исследование системы $Cu(NO_3)_2$—NaOH—H_2O, для выяснения особенностей химического взаимодействия в системе, было выполнено Вассерманом и Силантьевой [124]. Осадки получали периодическим процессом осаждения при прямой ($OH^- \to Cu^{2+}$) и обратной ($Cu^{2+} \to OH^-$) подаче осадителя. В зависимости от порядка осаждения образование осадка происходит в условиях значительного избытка одного или другого реагента. Избыток реагента может быть количественно оценен мольным соотношением обоих реагентов. При такой физико-

химической оценке полученные данные исследования действительны как для периодического, так и для других процессов осаждения.

Из методов исследований были применены: потенциометрическое титрование и определение зависимости конечных объемов осадка от мольного отношения Cu^{2+}/OH^-.

Химизм взаимодействия в системе $Cu(NO_3)_2$—NaOH—H_2O наиболее прост при обратном порядке подачи осадителя ($Cu^{2+} \to OH^-$). В этом случае взаимодействие протекает в условиях большого избытка OH^- в растворе, уменьшающегося от начала к концу осаждения. Химизм процесса включает реакцию образования осадка гидроксида меди обменным взаимодействием реагентов:

$$Cu(NO_3)_2 + 2NaOH \to Cu(OH)_2\downarrow + 2NaNO_3 \quad (8.1)$$

Ход химического осаждения в системе изображается кривой потенциометрического титрования (рис. 8.1). Образование в процессе осаждения небольших количеств основной соли происходит лишь за счет имеющихся локальных избытков Cu^{2+} в местах попадания одного реагента в массу другого, т. е. из-за неудовлетворительных технологических условий проведения реакции (8.1). Свежеобразованный осадок $Cu(OH)_2$, находясь в контакте с маточным раствором, претерпевает известное физическое старение.

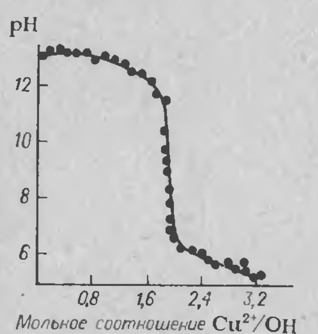


Рис. 8.1. Зависимость pH среды в ходе химического осаждения осадка $Cu(OH)_2$ в системе $Cu(NO_3)_2$ — NaOH—H_2O от мольного соотношения Cu^{2+}/OH^- при обратном порядке осаждения ($Cu^{2+} \to OH^-$).

Концентрация исходных растворов: $Cu(NO_3)_2$ — 0,1 *М*; NaOH — 0,2 *М*. Температура осаждения 20 °С.

Химизм взаимодействия в системе $Cu(NO_3)_2$—NaOH—H_2O резко усложняется, если осаждение вести при прямой подаче осадителя ($OH^- \to Cu^{2+}$), так как возникает иная химическая среда, в которой происходит реакция, а именно, вместо избытка OH^- существует избыток Cu^{2+} в суспензии, который постепенно уменьшается к концу осаждения. В этом случае наряду с реакцией (8.1) первичного образования осадка протекают вторичные гетерогенные химические реакции.

Ход химического взаимодействия в системе представлен на рис. 8.2 кривыми потенциометрического титрования. Кривые имеют три скачка потенциала. Первый скачок потенциала на кривых характеризует нейтрализацию свободной кислоты в растворе нитрата меди и увеличение pH раствора до начала образования осадка. Второй скачок указывает на окончание процесса осаждения Cu^{2+} из раствора в осадок. Скачок потенциала наблюдается во всех изученных случаях при расходе 75% осадителя от стехиометрической нормы для гидроксида меди.

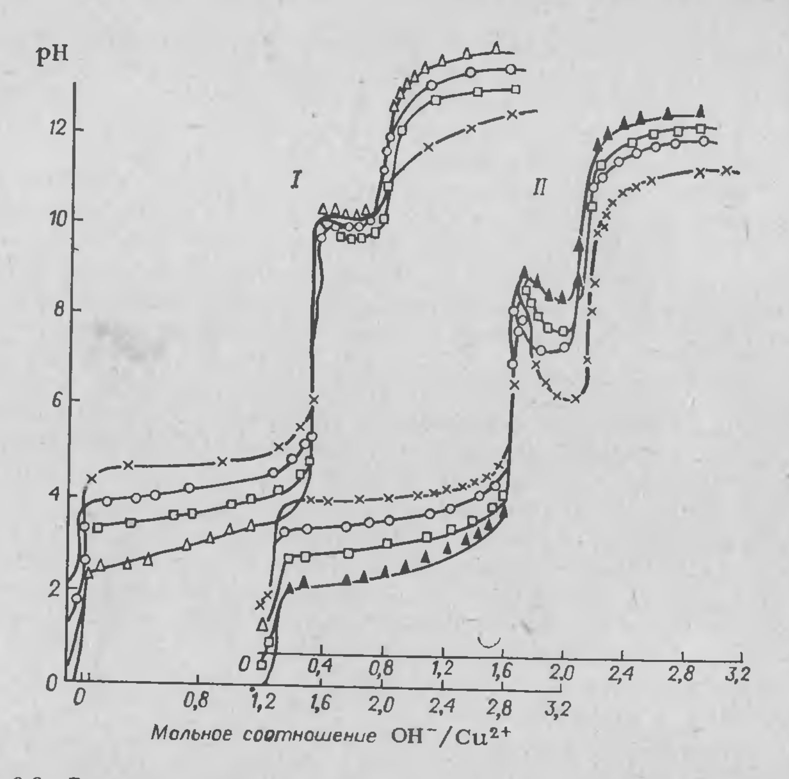


Рис. 8.2. Влияние концентрации исходных растворов на ход химического взаимодействия в системе $Cu(NO_3)_2$—NaOH—H_2O при прямом порядке осаждения ($OH^- \rightarrow Cu^{2+}$).

Температура осаждения 20 °C (*I*) и 50 °C (*II*).
× — 0,1 *M* раствор $Cu(NO_3)_2$ и 0,2 *M* раствор NaOH; ○ — 0,5 *M* раствор $Cu(NO_3)_2$ и 1,0 *M* раствор NaOH; □ —1,0 *M* раствор $Cu(NO_3)_2$ и 2,0 *M* раствор NaOH; △—2,5 *M* раствор $Cu(NO_3)_2$ и 5,0 *M* раствор NaOH.

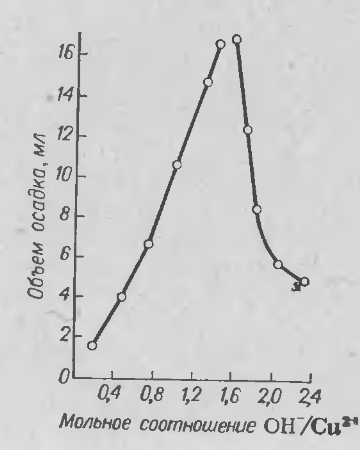


Рис. 8.3. Изменение конечных объемов осадка в системе $Cu(NO_3)_2$ — NaOH — H_2O ($OH^- \rightarrow Cu^{2+}$).

Температура осаждения 20 °C. Концентрация исходных растворов: 0,5 *M* раствор $Cu(NO_3)_2$ и 1,0 *M* раствор NaOH.

Этот расход осадителя соответствует расходу, который необходим для образования основной соли определенного состава $Cu(NO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$. Этот состав осадка подтверждают данные табл. 8.1 и наличие и положение максимума на кривой изменения объема осадка в системе (рис. 8.3).

Следовательно, участок между первым и вторым скачками потенциала (рис. 8.2) описывает процессы выделения ионов металла из раствора и синтез основной соли.

Таблица 8.1

Состав осадков, выделяющихся в системе при прямом порядке осаждения ($OH^- \rightarrow Cu^{2+}$)

Исходная концентрация растворов: Cu $(NO_3)_2$ — 0,5 *M*, NaOH — 1,0 *M*.

Температура осаждения, °C	Время осаждения, мин	Мольное соотношение OH^-/Cu^{2+} в растворе	Мольное соотношение OH^-/Cu^{2+} в осадке	Степень осаждения Cu^{2+}, %	Состав осадка
		Область синтеза основной соли			
20	15	0,50	1,48	33,3	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$
	15	1,10	1,48	73,5	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$
	30	1,20	1,51	79,5	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$
	45	1,48	1,50	97,6	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$
50	15	0,50	1,49	33,5	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$
	32	1,10	1,49	73,4	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$
	45	1,50	1,51	99,7	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$
		Область перехода основной соли в гидроксид			
20	47	1,56	1,55	100,0	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2 + Cu(OH)_2$
	57	1,90	1,89	100,0	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2 + Cu(OH)_2$
	60	2,00	1,99	100,0	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2 + Cu(OH)_2$
	63	2,10	2,00	100,0	$Cu(OH)_2$
50	47	1,54	1,53	100,0	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2 + Cu(OH)_2$
	54	1,90	1,89	100,0	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2 + Cu(OH)_2$
	63	2,10	2,00	100,0	$Cu(OH)_2$

Переходя к химизму синтеза основной соли, следует отметить что наличие, по данным Фейткнехта, в основе ее структуры деформированной кристаллической решетки гидроксида меди и указывает на то, что синтез основной соли идет через промежуточное образование гидроксида меди. В свою очередь, первичный осадок гидроксида получают гомогенной реакцией обменного взаимодействия по уравнению (8.1).

Возникающая в начале осаждения система осадок—раствор включает небольшие количества твердой фазы и раствор, содержащий громадный избыток нитрата меди. Если бы в системе отсутствовал избыток Cu^{2+}, то первично образовавшийся гидроксид меди оставался бы без изменений, как и при обратном порядке подачи реагентов ($Cu^{2+} \rightarrow OH^-$). Наличие избытка Cu^{2+} в растворе определяет протекание в системе вторичной топохимической реакции синтеза основной соли из-за взаимо-

действия первичного осадка и раствора с образованием вторичной твердой фазы по уравнению:

$$Cu(NO_3)_{2\,раств} + 3Cu(OH)_{2\,тв} \rightarrow Cu(NO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_{2\,тв} \quad (8.2)$$

Кинетика реакции синтеза (8.2) определяется топохимическими условиями — несовершенством структуры первичного осадка, весьма малыми размерами частиц, их большой внутренней и внешней поверхностями, а также большим пересыщением из-за избытка ионов меди в растворе. Поэтому топохимическая реакция (8.2) проходит с громадной скоростью.

Синтез основной соли в системе заканчивается с исчезновением ионов меди из раствора. Окончание синтеза основной соли характеризуется вторым скачком потенциала.

Участок кривой титрования между вторым и третьим скачками потенциала описывает следующий этап процесса химического взаимодействия в системе $Cu(NO_3)_2$—NaOH—H_2O. Характерным для этого этапа является наличие семейства кривых титрования, представленного на рис. 8.2. Оно появляется при условии варьирования продолжительности осаждения. Наличие семейства кривых выражает протекание вторичных топохимических реакций, изменяющих pH системы со скоростями, зависящими от степени нестабильности осадка и технологических условий осаждения. Добавление осадителя от 75 до 100% стехиометрической нормы по отношению к гидроксиду вызывает на этом этапе переход основной соли в гидроксид меди. Переход совершается в результате вторичного межфазного взаимодействия по двум реакциям: реакции обменного взаимодействия

$$A\,[Cu(NO_3)_2 \cdot 3Cu(OH_2)]_{тв} + 2z NaOH \rightarrow$$
$$\rightarrow (A - z)\,[Cu(NO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2]_{тв} + 4z\,Cu(OH)_{2\,тв} + 2z NaNO_3 \quad (8.3)$$

реакции гидролиза

$$A[Cu(NO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2]_{тв} + 2p\,H_2O \longrightarrow (A - p)\,[Cu(NO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2]_{тв} +$$
$$+ 4pCu(OH)_{2\,тв} + 2p\,HNO_3 \quad (8.4)$$

Реакция гидролиза выражает протекание во времени процесса хемостарения осадка основной соли и системы осадок—раствор в целом. Следовательно, на кривой титрования, между вторым и третьим скачками потенциала видно, что осадок состоит из смеси твердых фаз: $Cu(OH)_2$ и $Cu(NO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$. По мере добавления осадителя или выдержки осадка под слоем маточного раствора, протекающие взаимодействия по реакции (8.3) или (8.4) вызывают постепенное увеличение доли гидроксида меди в гетерофазном осадке. Применение исходных растворов повышенной концентрации (в 5 раз) вызывает соответственное повышение солевого состава маточного раствора и закономерное снижение pH системы, как это видно из рис. 8.2, но не приводит к каким-либо изменениям принципиального характера в ходе химического взаимодействия.

Превращение основной соли в гидроксид характеризует и другой независимый метод исследования по кривой изменений конечных объемов осадков. На участке кривой, характеризуемом мольным соотношением $OH^-/Cu^{2+} = 1{,}5 \div 2{,}0$, происходит резкое изменение объема осадков.

Процесс перехода основной соли в гидроксид заканчивается при расходе в 100% от стехиометрии (мольное соотношение $OH^-/Cu^{2+} = 2$) третьим скачком потенциала на кривой. Дальнейшее повышение pH системы, связанное с подачей осадителя сверх стехиометрической нормы, вызывает увеличение избыточной щелочности раствора. На практике наличие в системе избыточной щелочности необходимо для получения осадка гидроксида с определенными и заранее заданными физическими свойствами.

На примере исследования химических взаимодействий в системе $Cu(NO_3)_2$—NaOH—H_2O показана определяющая роль в химизме образования и старения осадков мольного соотношения реагентов.

Системы с осадками постоянного состава

Переходим к изложению взаимоотношений осадка постоянного состава со средой, из которой он выделяется в системах типа А. В виде примера рассмотрим образование осадка $Mg(OH)_2$ в системе $MgSO_4$—NaOH—H_2O.

Гидроксид магния имеет кристаллическое строение, но по форме является псевдоаморфным. Как было выше показано, на этих осадках наблюдается действие эффекта Тананаева.

Клячко и Кондратюк в 1947 г. изучили зависимость процесса осаждения $Mg(OH)_2$ и характера получаемого осадка от порядка осаждения при применении периодического процесса. С порядком осаждения связано наличие избытка того или другого реагента в растворе. Они также исследовали эффективность применения каждого из двух правил осаждения — Веймарна—Габера и Тананаева—Клячко — при получении $Mg(OH)_2$. Было обнаружено, что $Mg(OH)_2$ следует получать по одному из двух правил осаждения в зависимости от применяемого порядка смешения реагентов. При прямом порядке осаждения осадок $Mg(OH)_2$ является гидрофобным и его рекомендуется получать по правилу Веймарна—Габера, при обратном порядке осаждения — гидрофильным и его желательно получать по правилу Тананаева—Клячко.

Применяя закон адсорбции Хана к разбираемому случаю, они установили, что сольватотропное действие на осадок оказывают потенциалопределяющие ионы, находящиеся в растворе; ионы Mg^{2+}, адсорбирующиеся из раствора на поверхности осадка, при прямом порядке осаждения гидрофобизируют ее, а ионы OH^- при обратном порядке осаждения эту поверхность гидрофилизируют. При этом на степень сольватотропного действия потенциалопределяющего иона влияют особенности структуры осадка

путем изменения степени сольватации адсорбированных ионов. Если степень сольватации обоих потенциалопределяющих ионов осадка близка [например, Ba^{2+}, SO_4^{2-} у осадка $BaSO_4$, Fe^{3+}, OH^- у осадка $Fe(OH)_3$], то осадок принадлежит к определенной группе: гидрофобных ($BaSO_4$) или гидрофильных $Fe(OH)_3$ осадков. При разной степени сольватации потенциалопределяющих ионов, например, ионы Mg^{2+} и OH^- у осадка $Mg(OH)_2$, способность к сольватации зависит от порядка смешения реагентов.

Кондратюк исследовала зависимость свойств и строения частиц осадков $Mg(OH)_2$ от порядка осаждения. Осадки, независимо от порядка осаждения, состояли из вторичных укрупненных частиц, размером от 5 до 80 мкм. Осадки, полученные при разных порядках осаждения, отличались не размерами частиц, а их различным строением и плотностью (табл. 8.2).

Таблица 8.2

Зависимость свойств осадков $Mg(OH)_2$ от порядка осаждения

Порядок осаждения	Вид осадка	Плотность, г/см³	Размер первичных частиц, мкм	Пористость, %
Прямой порядок $OH^- \rightarrow Mg^{2+}$	Гидрофобный, $[Mg(OH)_2]_n Mg_x^{2+}$	1,60	0,035	32
Обратный порядок $Mg^{2+} \rightarrow OH^-$	Гидрофильный, $[Mg(OH)_2]_n OH_y^-$	0,61	0,031	74

Как видно из данных табл. 8.2, основное различие осадков заключается в разной плотности вторичных частиц и различной пористости. Размеры первичных и вторичных частиц осадков не отличаются, что находится в хорошем согласии с обобщением Николаева о предельном росте первичных частиц осадков и их гомогенности.

Различие в плотности частиц псевдоаморфного осадка $Mg(OH)_2$ следует искать в условиях коагуляции первичного золя, который образуется по теории Габера на стадии коллоидной дисперсности процесса осаждения псевдоаморфных осадков. Возможны два объяснения процесса коагуляции золя. Во-первых, при формировании вторичных частиц осадка важную роль может иметь влияние различной сольватации первичных частиц. Действительно, адсорбция Mg^{2+} или OH^- на поверхности частиц осадка может изменять склонность их к сольватации. Во-вторых, нужно учитывать коагулирующее воздействие электролитов, находящихся в растворе. Они определяют воздействие среды, в которой происходит коагуляция первичного золя $Mg(OH)_2$ при разных порядках осаждения. При прямом порядке осаждения среда содержит ионы Mg^{2+}, K^+ и Cl^-, при обратном — ионы K^+, OH^- и Cl^-.

Создаваемая в каждом из этих двух случаев ионная среда обладает неодинаковым коагулирующим воздействием на золь.

В табл. 8.3 представлены данные, характеризующие зависимость объема осадка $Mg(OH)_2$ от воздействия ионной среды.

Таблица 8.3

Зависимость объема осадка $Mg(OH)_2$ от воздействия ионной среды

А. Порядок осаждения $OH^- \rightarrow Mg^{2+}$			
Состав смешиваемых растворов	0,35 н. KOH → → 0,35 н. $MgCl_2$	0,35 н. $Ba(OH)_2$ → → 0,35 н. $MgCl_2$	0,35 н. $Ba(OH)_2$ → → 1,35 н. $MgCl_2$
Объемы осадков после отстаивания в течение 2 суток, см³	3,0	1,9	1,5
Б. Порядок осаждения $Mg^{2+} \rightarrow OH^-$			
Состав смешиваемых растворов	0,35 н. $MgCl_2$ → → 0,35 н. KOH	0,35 н. $MgCl_2$ → → 0,35 н. $Ba(OH)_2$	0,35 н. $MgCl_2$ → → 0,32 н. $Ba(OH)_2$ + + 1 н. $BaCl_2$
Объемы осадков после отстаивания в течение 2 суток, см³	6,1	2,9	2,5

Влияние природы и валентности анионов на коагулирующее воздействие ионной среды на осадок менее выражены, чем у катионов. Как видно из данных табл. 8.3, катионы оказывают эффективное воздействие на коагулирующие свойства ионной среды. Это воздействие становится более эффективным при замене одновалентного катиона K^+ на двухвалентный Ba^{2+}.

Резкая зависимость объема (плотности) псевдоаморфного осадка от состава ионной среды является основной причиной получения различных по свойствам осадков при прямом и обратном порядках осаждения.

Полученные результаты позволили Кондратюк высказать теоретическое обоснование эффекта Тананаева. В табл. 8.4 представлена зависимость объема псевдоаморфного осадка $Mg(OH)_2$ от концентрации исходных растворов и порядка осаждения.

Данные табл. 8.4 свидетельствуют о действенности эффекта Тананаева, выражающегося в уменьшении объема осадков $Mg(OH)_2$ с повышением концентрации исходных растворов; они также указывают на полную аналогию в поведении осадков $Mg(OH)_2$ при разных порядках осаждения и при повышении концентрации исходных растворов. Следовательно, по мнению Кондратюк,

Таблица 8.4

Эффект Тананаева при разных порядках осаждения $Mg(OH)_2$

Порядок осаждения	Нормальность растворов KOH, $MgCl_2$	Объем осадков после 2 суток отстаивания, см³	
		при 30 °C	при 70 °C
$OH^- \rightarrow Mg^{2+}$	0,5	4,3	7,6
	1,0	3,3	5,8
	2,0	2,7	3,9
	5,0	2,5	2,4
$Mg^{2+} \rightarrow OH^-$	0,5	7,1	14,5
	1,0	5,1	9,8
	2,0	4,5	7,2
	5,0	3,4	3,7

природа эффекта Тананаева заключается в том, что объем (плотность) осадка изменяется вследствие изменения коагулирующего воздействия ионной среды с той лишь разницей, что усиление этого воздействия вызывается повышением концентрации ионов-коагуляторов в растворе, а не изменением валентности этих ионов.

ЗАВИСИМОСТЬ СОСТАВА ОСАДКОВ ОТ МЕТОДА ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

В предыдущем разделе книги показано важное значение присутствия в реакционной среде избытка ионов одного из реагентов против стехиометрического соотношения на возникновение и ход вторичных межфазных реакций, приводящих к усложнению химизма образования и старения осадков. Это усложнение химизма взаимодействия, характерное для систем типа Б, вызывает образование осадков переменного состава.

Для удовлетворения нужд новой техники в стандартизованных исходных материалах, к которым принадлежит ряд соединений, полученных методами химического осаждения, необходимо овладеть приемами приготовления осадков переменного химического состава с заранее заданными свойствами. Решение этой задачи заключается в выяснении и обеспечении необходимого постоянства физико-химических и технологических условий, ликвидирующих избыток реагентов в реакционной среде или сводящих его к допустимым границам.

В системах типа А образующиеся осадки сохраняют неизменным свой химический состав в процессе осаждения. Отсюда следует, что системы типа А нечувствительны в отношении своего химического состава к применяемому методу осаждения.

Образование осадков переменного состава происходит в системах типа Б. Эти осадки подвергаются хемостарению (см. гл. 4).

Участие твердой фазы (осадка) в гетерогенном химическом взаимодействии в системе типа Б приводит к тому, что свойства поверхности твердой фазы влияют на течение реакции и на свойства конечного продукта.

Как реакцию образования первичного осадка в гомогенной среде, так и вторичные гетерогенные химические взаимодействия в системах осадок — маточный раствор следует считать топохимическими реакциями, подчиняющимися кинетике топохимических процессов. Однако образование первичного осадка за счет обменного взаимодействия в растворе следует рассматривать лишь как предельный случай топохимических реакций. Кинетику хемостарения осадка при этом следует рассматривать как кинетику вторичного зарождения и роста новой фазы, осложненную особыми свойствами гетерогенной системы осадок—раствор. На кинетику хемостарения, в отличие от обычных топохимических реакций, существенное влияние оказывает несовершенство кристаллической решетки первичного осадка и наличие в ней большого количества дефектов в начальные моменты взаимодействия. Вследствие этого гетерогенные процессы обмена идут со скоростями, уменьшающими от начала к концу процесса.

Кинетика процесса хемостарения определяется топохимическими условиями. Вторичная реакция является равновесной, если она протекает в сторону образования новой твердой фазы с нулевой скоростью. Она способна протекать с тем большей скоростью, чем дальше реакция от состояния равновесия. Реакция в системе осадок—раствор протекает при условии, что реагирующие вещества в границах, задаваемых топохимичностью системы, оказываются в нестехиометрическом отношении друг к другу, т. е. когда в условиях реакции имеется избыток одного из реагентов. Отсюда следует, что вторичные реакции в процессе хемостарения протекают самопроизвольно постольку, поскольку самопроизвольно возникает избыток реагента в системе.

В непрерывных процессах, при установившемся режиме, обеспечивается сохранение постоянства значений всех параметров во времени. В полунепрерывных процессах большинство параметров (в их числе стехиометрическое соотношение реагирующих веществ) можно сохранять в процессе осаждения постоянными. Поэтому исключено возникновение и наличие избытка реагентов, изменяющегося во времени, при применении этих процессов.

Для периодических процессов осаждения характерны изменения физико-химических и технологических условий от начала к концу процесса. Рассмотрим на примере системы $CaCl_2$—$(NH_4)_2HPO_4$—H_2O [33; 65, 1967 г.] применение типового периодического процесса осаждения, проводимого приливанием раствора $(NH_4)_2HPO_4$ порциями или постепенно в объем раствора, содержащий осаждаемые ионы Ca^{2+}. Примем, что исходные

растворы одинаковы по концентрации (в молях) и процесс осаждения происходит с постоянной скоростью.

Первичная реакция осаждения протекает по уравнению:

$$CaCl_2 + (NH_4)_2HPO_4 \longrightarrow CaHPO_4\downarrow + 2NH_4Cl \qquad (8.5)$$

Начальные условия реакции:

$$N/n > 1 \qquad (8.6)$$

Здесь N — количество раствора, содержащего осаждаемые ионы Ca^{2+}; n — количество осадителя (HPO_4^{2-}), приливаемого в единицу времени.

В этих условиях неизбежно создание огромного избытка ионов Ca^{2+} в растворе по отношению к количеству осадителя HPO_4^{2-}, поступающего в систему в единицу времени. Этим обеспечиваются благоприятные условия для протекания вторичной межфазовой химической реакции между активным свежеобразованным осадком и раствором:

$$CaCl_2 + 2CaHPO_{4_{\text{тв}}} \rightleftarrows Ca_3(PO_4)_{2_{\text{тв}}} + 2HCl \qquad (8.7)$$

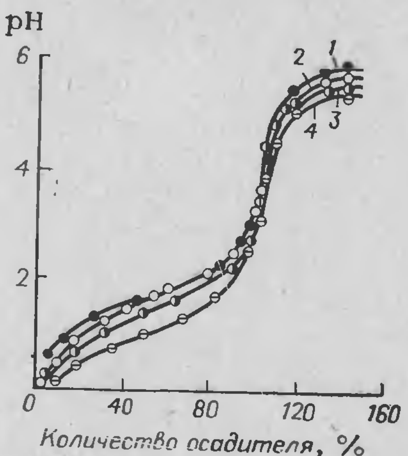


Рис. 8.4. Зависимость потенциометрических кривых от продолжительности процесса химического осаждения в системе $CaCl_2$—$(NH_4)_2HPO_4$—H_3PO_4—H_2O.
Продолжительность осаждения:
1 — 10 мин; *2* — 45 мин; *3* — 120 мин; *4* — 300 мин.

Условия реакции по мере расходования осаждаемых ионов Ca^{2+} изменяются и в i-й момент времени τ_i от начала осаждения могут быть выражены отношением:

$$(N - n\tau_i)/n \qquad (8.8)$$

Реакция (8.7) ведет к частичному (топохимическому) переходу $CaHPO_4$ в более основную соль и тем самым к образованию осадка переменного состава, в котором соотношение $Ca : P > 1$.

В результате снижения избытка ионов Ca^{2+} в растворе ухудшаются условия для вторичной реакции и вблизи эквивалентной точки системы реакция практически не идет (рис. 8.4). Осадок, полученный в условиях, отвечающих эквивалентной точке, имеет стехиометрический состав, $CaHPO_4$.

Дальнейший ход осаждения в условиях выше эквивалентной точки системы проходит при нарастающем избытке ионов HPO_4^{2-}, что вновь создает условия для получения осадка переменного состава по реакции:

$$3CaHPO_{4_{\text{тв}}} + (NH_4)_2HPO_4 \rightleftarrows Ca_3(PO_4)_{2_{\text{тв}}} + 2NH_4H_2PO_4 \qquad (8.9)$$

При применении непрерывного осаждения дикальцийфосфата с регулированием главного параметра — молярного соотношения реагентов в режиме, соответствующем точке эквивалентности или близком к ней — вторичные реакции (8.7), (8.9) не имеют место. Осадок имеет стехиометрический состав, воспроизводимый от опыта к опыту.

При изучении других систем подтверждается вывод о зависимости состава осадка в системах с осадками переменного состава от применяемого метода осаждения.

Из четырех типов вторичных реакций при хемостарении осадков, охарактеризованных в гл. 4, три типа реакций идут под воздействием избытка одного из реагентов в системе. Это реакции: синтеза, нейтрализации и обменного взаимодействия. Они являются ответственными за изменение состава при применении периодического метода осаждения.

Для решения задач получения осадка с заранее заданными физическими свойствами и химическим составом важное значение имеет установление зависимости: а) физических свойств и структуры осадков от пересыщения раствора в процессе осаждения; б) состава осадка от протекания вторичной топохимической реакции в периодическом процессе осаждения.

Из установленной зависимости состава осадка от метода химического осаждения правило получения осадков с заранее заданным химическим составом следует сформулировать следующим образом: осадки переменного состава, чувствительные к применяемому методу осаждения, следует получать непрерывным или полунепрерывным методом с регулируемым стехиометрическим соотношением реагентов * [65].

* В некоторых случаях, как было показано при описании метода Бокса и Уилсона, для поиска оптимальных условий химического взаимодействия, удается получить осадок заданного состава периодическим процессом за счет введения в систему дополнительных химических реагентов, которые, не изменяя основного химизма процесса осаждения, способны элиминировать или частично лимитировать вторичные химические реакции, изменяющие состав осадка (см. гл. 1).

Глава 9

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ОСАДКОВ

ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

К веществам, используемым промышленностью в качестве исходных материалов для получения люминофоров, катализаторов, ферритов, и других целей предъявляют ряд определенных требований по химической чистоте. В настоящее время выпускаемые промышленностью чистые химические продукты делят по содержанию примесей на несколько классов: «чистый», «чистый для анализа», «химически чистый» и «особо чистый».

В технологии химического осаждения используют два типа систем осадок—раствор, различающиеся по характеру распределения* примеси между осадком и маточным раствором [125]. В системах 1-го типа происходит концентрирование примеси в маточном растворе и очистка от них осадка. В системах 2-го типа примеси из раствора переходят в осадок и концентрируются в нем. На практике преимущественно распространены системы 2-го типа, вследствие чего мы рассмотрим основные явления и закономерности, приводящие к загрязнению примесями осадков.

Явления, приводящие к загрязнению осадков (твердой фазы), имеют весьма сложную природу. Они включают ряд последовательных и параллельных физико-химических процессов в ходе образования и старения твердой фазы. Кольтгофф в 1932 г. выделил при захвате примесей осадком два независимых явления: послеосаждение и соосаждение. В первом случае из пересыщенного по отношению к основному веществу раствора первоначально выделяется чистый осадок, а затем осаждается примесь, во втором — основное вещество и примесь осаждаются вместе из ненасыщенного по отношению к примеси раствора. Этот тип загрязнений более распространен, и мы рассмотрим его характерные особенности. Соосаждение протекает в результате адсорбции и окклюзии.

В большинстве случаев для получения осадков, свободных от загрязнений, процесс осаждения ведут из растворов, которые были предварительно очищены от содержавшихся в них примесей.

Возможность другого подхода к решению вопроса борьбы с загрязнением осадков указал И. В. Тананаев в 1952 г. Он обращает внимание на условия загрязнения первичных частиц. Так, например, загрязнение осадков примесями из-за возникновения твердых растворов является необратимым процессом на конечной стадии осаждения и обратимым на стадии образования первичных частиц. По его мнению, представляется возможным в ряде случаев вести эффективную борьбу с загрязнением осадков, воздействуя на начальные стадии их образования.

Явление соосаждения играет не только отрицательную роль в процессах осаждения. Оно лежит в основе получения сложных химических продуктов путем образования в ходе осаждения твердых растворов. Соосаждение является также основой некоторых методов очистки растворов от примесей [125].

* Под распределением понимают переход в гетерогенной системе компонента из одной фазы в другую, если, находясь в малом количестве в виде примеси, он неспособен к образованию самостоятельной фазы.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСИ МЕЖДУ ФАЗАМИ СИСТЕМЫ ОСАДОК—РАСТВОР

В основе явления соосаждения примеси при кристаллизации из растворов и при химическом осаждении лежит ее закономерное распределение (равновесное и неравновесное) между фазами системы.

Хан в 1947 г., изучая условия, необходимые для соосаждения микроколичеств радиоэлементов из раствора с коллектором, установил правило, которому подчиняется явление соосаждения. По этому правилу ион элемента при сколь угодно малой концентрации соосаждается с кристаллическим осадком в том случае, если он может входить изоморфно или изодиморфно [126, 150] в кристаллическую решетку осадка. В противном случае он остается в растворе, даже если его соединение с противоположнозаряженными ионами этой решетки сколь угодно мало растворимо в данном растворителе. Правило Хана справедливо как для равновесного, так и для неравновесного захвата примеси.

Хлопин [88] установил основной закон равновесного распределения между фазами системы изоморфных и изодиморфных веществ, присутствующих в микроколичествах (10^{-3}—$10^{-12}M$). Согласно этому закону, в равновесных условиях концентрация микрокомпонента в твердой фазе пропорциональна его концентрации в маточном растворе.

Аналитически закон Хлопина описывается уравнением:

$$\frac{C_{тв}}{C_р} = D_{равн} \qquad (9.1)$$

где $C_{тв}$ — концентрация микрокомпонента в твердой фазе; $C_р$ — концентрация микрокомпонента в растворе; $D_{равн}$ — равновесный коэффициент распределения.

Анализ уравнения (9.1) показывает, что при $D_{равн} < 1$ в системе происходит очистка твердой фазы, а при $D_{равн} > 1$ — обогащение твердой фазы примесью. При $D_{равн} = 1$ очистки или загрязнения твердой фазы не наблюдается.

Впоследствии Горштейном (1964 г.) было установлено, что закон распределения Хлопина справедлив и для значительно более высокой концентрации микрокомпонентов — до 1—2% (мол.). Тем самым была показана применимость закона Хлопина к обычным условиям, наблюдаемым при массовой кристаллизации из растворов и при химическом осаждении.

В случае неравновесного распределения примеси между фазами системы оно описывается логарифмическим уравнением Дернера—Хоскинса

$$\frac{d_b}{d_a} = \lambda_{равн} \frac{b}{a} \qquad (9.2)$$

где a и b — концентрация в растворе соответственно основного вещества и примеси; d_a и d_b — количество основного вещества и примеси, перешедших в поверхностный слой твердой фазы; $\lambda_{равн}$ — равновесный поверхностный коэффициент распределения примеси.

В процессе образования и старения твердой фазы происходит вторичное перераспределение между фазами неравновесно захваченной примеси, что приводит к гомогенизации твердой фазы.

Зависимость распределения примеси между фазами системы от отношения растворимостей основного вещества и примеси в растворе устанавливает правило Руффа, согласно которому твердая фаза обогащается примесью, если отношение растворимостей основного вещества и примеси больше единицы; при отношении растворимостей меньше единицы идет обеднение твердой фазы примесью. Правило справедливо при установлении в системе равновесного распределения примеси.

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ СООСАЖДЕНИЯ

Адсорбция примесей осадком

Адсорбционные процессы идут на поверхностях как кристаллических, так и коллоидных (псевдоаморфных) осадков. Закономерности, лежащие в основе явлений адсорбции осадком примесей, были установлены Панетом (1914 г.), Фаянсом (1921 г.) и Ханом (1926 г.). В литературе эти закономерности часто неправильно называют правилом адсорбции Панета—Фаянса—Хана. Фактически Фаянс сформулировал правило соосаждения, которое, в свою очередь, объясняется найденным Панетом правилом адсорбции. Согласно правилу Панета, твердое вещество адсорбирует те элементы, соединения которых с электроотрицательной частью (кислотным остатком) адсорбирующего вещества малорастворимы в данном растворителе. Однако правило Панета на практике имеет много исключений. Поэтому вопрос о закономерности, лежащей в основе адсорбции примесей осадком, был заново рассмотрен Ханом. На основании полученных результатов

им был сформулирован закон адсорбции, согласно которому ион элемента при сколь угодно малой концентрации хорошо адсорбируется осадком в том случае, если осадок имеет поверхностный заряд, противоположный по знаку заряду адсорбируемого элемента, а адсорбируемое соединение труднорастворимо в данном растворителе.

По Кольтгоффу (1936 г.) существуют следующие основные виды адсорбции примесей в поверхностях осадков: 1) адсорбция потенциалопределяющих ионов; 2) ионообменная адсорбция: 3) молекулярная адсорбция; 4) мономолекулярная адсорбция.

Адсорбция потенциалопределяющих ионов. При адсорбции примесей осадком адсорбированные ионы, передающие твердой фазе свой заряд, являются потенциалопределяющими *. Адсорбция ионов осадком, по Ланге и Бергеру (1930 г.), зависит от концентрации потенциалопределяющих ионов в растворе

$$\Delta x = K \, \Delta \ln C \qquad (9.3)$$

где Δx — изменение числа адсорбированных ионов; C — концентрация потенциалопределяющих ионов в растворе; K — константа.

Фаянс и Франкенбургер в 1933 г. получили сходное уравнение

$$d\frac{x}{m} = Kd \ln C \qquad (9.4)$$

где m — масса осадка.

Уравнения (9.3) и (9.4) описывают адсорбцию, проходящую в отсутствие мешающих ей других потенциалопределяющих ионов, не входящих в решетку частиц осадка. Эти уравнения не учитывают также воздействия на адсорбцию реальных структур осадка с различными дефектами.

Ионообменная адсорбция. При старении осадка или при нахождении его в контакте с раствором солей, не имеющих общих ионов с осадком, происходит обмен ионами и адсорбция их поверхностью осадка. Кольтгофф показал наличие двух типов ионообменной адсорбции в системах осадок—раствор: 1) обмен между ионами решетки осадка и посторонними ионами в маточном растворе; 2) обмен между противоионами осадка и раствора.

Наличие ионообменной адсорбции первого типа было показано Кольтгоффом и Мак-Невином в 1936 г. на примере изучения реакции:

$$BaSO_{4тв} + Pb^{2+} \rightleftarrows PbSO_4\downarrow + Ba^{2+} \qquad (9.5)$$

* Помимо потенциалопределяющих ионов у поверхности твердой фазы в растворе удерживается эквивалентное количество противоположно заряженных ионов. Первоначальное представление о двойном электрическом слое в виде «слоя Гельмгольца» молекулярной толщины уступило представлению Гуи о диффузном характере двойного слоя большей толщины. В настоящее время наиболее достоверна теория двойного электрического слоя, предложенная Штерном. Структура двойного слоя, по Штерну, имеет смешаный характер и состоит из слоя Гельмгольца у самой твердой поверхности и диффузного слоя Гуи в растворе.

При взбалтывании осадка сульфата бария с раствором соли свинца идет обменная адсорбция Pb^{2+} и переход в эквивалентном количестве Ba^{2+} в раствор.

Наличие ионообменной адсорбции второго типа было установлено на примере реакций:

$$AgI \cdot I^- \,|\, Na^+ + NH_4^+ \rightleftarrows AgI \cdot I^- \,|\, NH_4^+ + Na^+ \quad (9.6)$$

$$BaSO_4 \cdot SO_4^{2-} \,|\, Mg^{2+} + Ca^{2+} \rightleftarrows BaSO_4 \cdot SO_4^{2-} \,|\, Ca^{2+} + Mg^{2+} \quad (9.7)$$

Молекулярная адсорбция. Кольтгофф и Рейерсон в 1947 г., изучая адсорбцию бромата калия из раствора на поверхности осадка сульфата бария, установили наличие адсорбции, характеризующейся адсорбцией ионов K^+ и BrO_3^- в эквивалентных количествах.

Этот тип адсорбции, называемой также молекулярной, описывается уравнением изотермы адсорбции Фрейндлиха:

$$\frac{x}{m} = \beta C^{1/n} \quad (9.8)$$

Здесь x — количество поглощенного вещества; m — масса осадка (адсорбента); C — концентрация адсорбируемого вещества в растворе; β, n — константы.

Обычно уравнение Фрейндлиха отражает корректно процесс адсорбции лишь при средних значениях концентраций. Кольтгофф и Оверхользер, изучая явление соосаждения двухвалентных металлов с гидроксидом железа, нашли, что адсорбция ионов металлов протекает в соответствии с адсорбционной изотермой Фрейндлиха в широком интервале концентраций.

Мономолекулярная адсорбция. Частным случаем молекулярной адсорбции, имеющим самостоятельное значение, является мономолекулярная адсорбция. В этом случае адсорбция не ведет к образованию на поверхности частиц осадка нескольких молекулярных слоев и при повышенных концентрациях адсорбируемого вещества ограничивается созданием насыщенного мономолекулярного слоя. Этот вид адсорбции описывается уравнением изотермы адсорбции Лангмюра:

$$\frac{x}{m} = \frac{\beta C}{1 + \beta C} \quad (9.9)$$

Для низких концентраций уравнение (9.9) упрощается и принимает вид:

$$\frac{x}{m} \approx \beta C \quad (9.10)$$

В этих условиях, согласно уравнению (9.10), адсорбция пропорциональна концентрации адсорбируемого вещества.

Примером мономолекулярной адсорбции может служить адсорбция осадками органических красителей (типа метилвиолета и др.) из раствора. Кольтгофф с сотрудниками (1934—1935 гг.) использовал это явление в качестве основы разработанного ими простого и общедоступного метода определения удельной поверхности осадков.

Окклюзия примесей осадком

Окклюзия примесей осадком — широко распространенное явление, приводящее к его загрязнению за счет осаждения или захвата примесей внутри первичных частиц. Окклюзия включает в себя два независимых явления: 1) образование твердых растворов, 2) захват ионов осадком.

Образование твердых растворов. Работами Хлопина [88], Хана (1947 г.) было показано, что радиоэлементы, находящиеся в растворе в микроколичествах, лишь тогда соосаждаются с осадками, когда образуют с ними твердые растворы. По Леммлейну [47], ионы из раствора переходят в твердую фазу через двойной электрический слой на межфазовой поверхности, а во внутреннюю обкладку этого слоя проходят лишь те ионы, которые способны давать твердые растворы с кристаллом.

Существование твердых растворов было впервые обнаружено Вант-Гоффом в 1890 г. Им же была дана первая формулировка понятия о твердых растворах, позднее подтвержденная Курнаковым [61]. Согласно Курнакову, твердые растворы — кристаллические фазы переменного состава, в которых соотношения между компонентами могут изменяться без нарушения однородности. По дисперсности они представляют в целом непрерывный ряд от молекулярных растворов к грубым дисперсиям. Курнаков высказал мысль об универсальности явления образования твердых растворов.

В настоящее время принято считать, что все тела в твердом состоянии, как природные, так и искусственные, можно рассматривать как твердые растворы примесей в основном веществе. В противном случае возможно было бы появление абсолютно чистого вещества, в природе не существующего. По содержанию примесей твердые растворы можно подразделить на предельно разбавленные и обычные. К первым принадлежат особо чистые вещества, ко вторым — чистые вещества (квалификация «ч.»- «ч.д.а» и «х. ч.») и технические продукты. По особенностям структуры твердые растворы делят на три основных типа замещения, внедрения и вычитания.

Структурное изучение твердых растворов привело к установлению двух важных кристаллохимических обобщений: структурного критерия Вестгрена—Фрагмена и правила Вегарда.

Вестгрен, Фрагмен в 1925 г, установили критерий структурного отличия твердых растворов от химических соединений. Согласно этому критерию, в идеальном химическом соединении структурно эквивалентные атомы являются химически идентичными, а в идеальном твердом растворе все атомы структурно эквивалентны.

Вегард в 1921 г. обнаружил, что с образованием твердого раствора связано закономерное изменение параметра его решетки в зависимости от состава раствора. Согласно установленному им правилу, параметр решетки твердого раствора является линейной функцией его состава. Для непрерывного ряда твердых растворов между изоструктурными компонентами A и B правило Вегарда описывается уравнением

$$a = \frac{x_A a_A + (100 - x_A)\, a_B}{100} \qquad (9.11)$$

где a — постоянная решетки твердого раствора; x_A — содержание компонента A, % (мол.); a_A, a_B — постоянные решетки компонентов A и B.

Правило Вегарда оправдывается далеко не всегда. Обычно наблюдаются отклонения в ту или другую сторону от его значений по линейному изменению параметра решетки.

Критический анализ правила Вегарда был проведен Пинесом в 1948 г., который установил, что оно справедливо только в случаях несжимаемых или «упругих» атомов примеси и основного вещества. В первом случае коэффициенты сжимаемости атомов равны нулю ($\varkappa_1 = \varkappa_2 = 0$). Во втором — коэффициенты сжимаемости атомов одинаковы ($\varkappa_1 = \varkappa_2$). В общем случае $\varkappa_1 \neq \varkappa_2$ и наблюдается отклонение от линейной зависимости. Чаще атомы с большим радиусом обладают большим коэффициентом сжимаемости, что приводит к отклонению (в отрицательную сторону) от правила Вегарда. На практике действительно наблюдается преимущественно этот тип отклонения от правила.

В настоящее время термины смешанные кристаллы, изоморфные смеси и твердые растворы — синонимы. Наиболее приемлема следующая классификация изоморфизма: 1) истинный изоморфизм; 2) изоморфизм по Гримму; 3) аномальный изоморфизм. В каждом из перечисленных типов изоморфизм по степени смешиваемости компонентов твердого раствора может быть представлен примерами совершенного и несовершенного изоморфизма.

Истинно изоморфными являются вещества, имеющие трехмерное подобие кристаллических структур, сходный состав и способные образовывать общую кристаллическую решетку с взаимным замещением в ее узлах разновалентных ионов. Для них Хлопиным установлен линейный закон распределения примесей в широком интервале концентраций без нижней границы смешиваемости в твердой фазе. Состав твердого раствора в химическом осадке в периодическом процессе осаждения непрерывно изменяется.

Изоморфными, по Гримму, являются так называемые «смешанные кристаллы нового рода», которые могут образовываться химически несходными веществами с различными зарядами, как, например, $BaSO_4$ и $KMnO_4$, $BaSO_4$ и KBF_4, $CaCO_3$ и $NaNO_3$, $BaCrO_4$ и $KMnO_4$. Открытием «смешанных кристаллов нового рода» Гримм (1924 г.) значительно расширил представление об изоморфизме, данное Митчерлихом. Для образования таких кристаллов необходимы: 1) одинаковый тип молекулярного строения компонентов; 2) подобное строение молекулярных ячеек; 3) близкие размеры ячеек, различающихся не более чем на 6%.

Согласно взглядам Хлопина и его школы, изоморфизм, по Гримму, представляет собой не истинные твердые растворы, а смешанные кристаллы коллоидного характера с нижней границей смешиваемости (10^{-5}—10^{-6} M) [125]. Они имеют мозаичную структуру, обусловленную тем, что замещение идет не ион на ион, а целых участков кристаллической решетки основного вещества блоками примесей коллоидных размеров.

Наконец, имеется достаточно распространенный третий тип изоморфизма в виде аномальных твердых растворов, не имеющий явной аналогии в химическом составе компонентов. В качестве примера можно привести систему NH_4Cl—$FeCl_3$—H_2O. По Леммлейну, основным отличием аномальных твердых растворов является избирательное отложение примесей на определенных гранях растущего кристаллического зародыша, что приводит к изменению его габитуса. Вследствие этого аномальный изоморфизм имеет двухмерное подобие структур, тогда как истинный изоморфизм основан на трехмерном подобии. Хлопин и Никитин установили наличие мозаичной структуры у аномальных твердых растворов, подобной структуре при изоморфизме по Гримму, а также наличие у них нижнего порога смешиваемости, как, например, $4 \cdot 10^{-6}$ M в системе NH_4Cl—$FeCl_3$—H_2O.

СОВОКУПНОСТЬ ПРОЦЕССОВ ОСАЖДЕНИЯ И ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОСАДКА

Ранее, в гл. 3, были охарактеризованы основные этапы химического осаждения осадка: индукционный, выделения из раствора частиц осадка и их старения. Первые два этапа могут быть прослежены лишь в условиях периодического и полунепрерывного процессов осаждения, проводимых без участия «затравки» осадком. В непрерывном процессе, при работе в установившемся режиме, наличие твердой фазы в реакционном объеме суспензии практически ликвидирует индукционный этап осаждения.

Примеси, находящиеся в растворе, вовлекаются в процесс осаждения осадка, поэтому получение осадка и соосаждение примеси протекают как два совокупных процесса.

Поведение примеси на каждом этапе осаждения имеет свои отличительные особенности. На индукционном этапе действуют два фактора, которые резко ограничивают соосаждение примеси. Во-первых, медленность массопереноса примеси в объеме раствора к активным центрам в сравнении с громадной скоростью спонтанного образования центров из сильно пересыщенного раствора. Скорость массопереноса примеси возрастает в перемешиваемой среде, но разница в скоростях этих двух процессов продолжает

оставаться большой. Во-вторых, сорбционная емкость активных центров незначительна, поэтому доля, вносимая в общее загрязнение осадка примесью за счет соосаждения на индукционном этапе, крайне мала.

Основное загрязнение осадка происходит в процессе образования и роста зародышей твердой фазы. Загрязнения наблюдаются, как правило, при сорбции и окклюзии примесей с частицами осадка. Сорбционные свойства частиц зависят от ряда параметров процесса химического осаждения, структуры и индивидуальных особенностей образующихся соединений.

Из числа параметров процесса наибольшее значение имеют температура, pH среды, пересыщение раствора и массоперенос примеси из объема раствора к сорбирующей поверхности частиц осадка. Например, в зависимости от pH среды в процессе осаждения меняется адсорбция осадком потенциалопределяющих ионов из раствора по уравнениям (9.3) и (9.4). Если вести осаждение основных солей Fe, Ni, Al при pH > 7, то осадок прочно адсорбирует гидроксильные ионы как потенциалопределяющие и менее прочно ионы примесных металлов как противоионы, что позволяет отделить последние от осадка обычной водой.

Для сорбции примеси характерным является неравномерность ее захвата растущими частицами по двум причинам. Во-первых, из-за полидисперсности образующихся частиц, вызванной тем, что их истинный рост, согласно обобщению Николаева (см. гл. 7), имеет предел, связанный с агрегацией частиц. Полидисперсность частиц приводит к различию: в степени несовершенства структуры отдельных мелких и агрегированных частиц и в концентрации в них разного рода дефектов (вакансий, дислокаций, деформированных участков структуры). Во-вторых, из-за различия в доступности сорбируемой примеси к разным участкам и граням кристаллических частиц, быстро растущих в сильно пересыщенных растворах. Это вызвано, в первую очередь, изменчивостью электрического рельефа поверхности частиц (см. гл. 2), тесно связанного с концентрацией дефектов, перечисленных выше, в несовершенной структуре частиц. Чем выше содержание структурных дефектов в объеме, тем больше подвижность сорбированной примеси как в объеме, так и на поверхности частиц. Все это приводит к тому, что на втором этапе осаждения примесь преимущественно локализуется вблизи структурных дефектов и неравномерно распределяется в объеме и на поверхности частиц.

Окклюзия посторонних находящихся в растворе ионов растущими частицами осадка может происходить как путем образования твердых растворов, так и путем захвата этих ионов кристаллическим осадком.

Для окклюзии примеси из-за образования твердого раствора характерно медленное установление равновесия между маточным раствором и образующимся твердым раствором. Это сказывается на степени загрязнения осадка, если химическое осаждение ведут

Таблица 9.1

Зависимость окклюзии ионов свинца осадком сульфата бария в результате образования твердого раствора от порядка осаждения периодическим методом

Время, ч	Окклюзия, % (масс.)	
	прямой порядок $SO_4^{2-} \rightarrow Ba^{2+} + Pb^{2+}$	обратный порядок $Ba^{2+} \rightarrow SO_4^{2-} + Pb^{2+}$
1	4,96	30,0
24	5,52	29,5

периодическим методом. В этом случае на величину загрязнения оказывает большое влияние так называемый порядок осаждения (табл. 9.1). Как видно из представленных данных, при прямом порядке осаждения ($SO_4^{2-} \rightarrow Ba^{2+} + Pb^{2+}$) окклюзия ионов свинца невелика, а при обратном порядке осаждения ($Ba^{2+} \rightarrow SO_4^{2-} + Pb^{2+}$) окклюзия значительно (в 5—6 раз) возрастает.

При осаждении непрерывным или полунепрерывным методами порядок осаждения не влияет на степень загрязнения.

Захват посторонних ионов растущими частицами осадка происходит благодаря наращиванию первичных частиц вокруг адсорбированных ионов. Число захваченных ионов увеличивается с возрастанием скорости химического осаждения. Захват ионов можно уменьшить, используя некоторые особенности процессов образования и старения осадков, как, например, проведение быстрого осаждения при обычной температуре и последующее физическое старение осадка при повышенной температуре (>70 °C).

Старение частиц осадка начинается с момента выделения твердой фазы и активно протекает при ликвидации избыточных собственных дефектов в структурно несовершенных кристаллических частицах. Они исчезают, в основном, в процессах рекристаллизации и оствальдовского созревания (см. гл. 3).

В процессах агрегирования частиц, их рекристаллизации и оствальдовского созревания происходит перераспределение примеси между фазами системы осадок—раствор и отдельными участками. При этом протекает гомогенизация твердой фазы с выравниванием концентрации примеси в отдельных участках этой системы. Наиболее эффективное влияние, как показал Хлопин [88], в сравнении с рекристаллизацией, на гомогенизацию твердой фазы оказывает процесс оствальдовского созревания.

Следует подчеркнуть, что большое число видов загрязнений осадков, рассмотренных выше, делает задачу их очистки трудно выполнимой. Рациональный путь получения чистых осадков — это предварительная очистка исходных растворов от примесей до поступления растворов в реактор для химического взаимодействия. В случае необходимости проводить очистку осадка от загрязнений целесообразно использовать, в первую очередь, процесс рекристаллизации частиц осадка.

Глава 10

ХАРАКТЕРИСТИКА ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ

Образование систем осадок — раствор характеризуется, с одной стороны, химическим взаимодействием реагентов, а с другой стороны, одновременно идущими физическими процессами образования и старения новой твердой фазы. Все это приводит к зависимости процесса химического осаждения из растворов от многих параметров: от концентрации и пересыщения растворов, значения pH среды, мольного соотношения реагентов, «затравки» осадком, времени, давления и температуры.

Располагая приведенными в предыдущих разделах монографии основными физико-химическими закономерностями и правилами, обобщающими экспериментальные данные об образовании и старении осадков, автор книги рассмотрел характеристики параметров процессов осаждения.

ГЛАВНЫЙ ПАРАМЕТР ПРОЦЕССА ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ

Все параметры процесса по их отношению к образующейся системе осадок — раствор можно разделить на внутренние и внешние. Внутренними параметрами системы являются: значение pH среды, мольное соотношение реагентов, концентрация и пересыщение раствора, «затравка» осадком. Внешними параметрами системы являются: температура, фактор времени и давление.

Значение каждого параметра системы осадок — раствор для отдельных физико-химических свойств осадка неодинаково. Это различие дало нам основание разделить параметры на главный и обычные. Однако такое деление относительно. Роль каждого из внутренних параметров может изменяться в процессе осаждения в зависимости от типа систем осадок — раствор, от применяемого метода осаждения и поставленной перед исследователем задачи.

С учетом сказанного при исследовании данной системы необходимо выделять один из параметров в качестве главного, определяющего решение поставленной задачи получения осадка с заданными свойствами. Чем менее эффективен применяемый метод осаждения в обеспечении заранее заданных свойств и состава осадка, тем более возрастает значение правильного выбора главного параметра.

Анализ характерных особенностей главного параметра приводит к необходимости учитывать воздействие (положительное или отрицательное) его на процесс осаждения и отдельные заданные свойства осадка.

Возможны следующие пути использования выбранного главного параметра: 1) применение положительного воздействия; 2) нейтрализация отрицательного воздействия. Последнее осуществляется за счет модификации применяемого метода осаждения или замены его другим методом. Для этого устраняют отрицательное воздействие параметра или перекрывают его положительным воздействием другого параметра.

В этой связи рассмотрим характерные особенности выбранных главных параметров в периодическом и непрерывном процессах осаждения в зависимости от типа образующихся систем осадок — раствор.

Главный параметр в системах с осадками постоянного состава

В системах с осадками постоянного состава на первое место выступает решение задач, обеспечивающих получение осадков с заранее заданными физическими свойствами. Поэтому главный параметр в таких системах выбирается с учетом, в основном, характера связи частиц осадка с водой (гидратацией) или воздействия ионной среды на форму и структуру образующегося осадка.

Зависимость выбора главного параметра от применяемого метода осаждения можно проследить, сравнивая роль пересыщения раствора при периодическом и непрерывном процессах осаждения.

Периодический процесс осаждения в системах с осадками постоянного состава. Пересыщение раствора было первым из изученных параметров с применением периодического процесса осаждения.

Выражение, данное Веймарном для пересыщения растворов (см. гл. 8), является неточным и может быть принято лишь для начального периода процесса осаждения.

Воздействие пересыщения на осадок имеет двоякий характер. С одной стороны, его влияние положительно (см. гл. 2, 3), так как выполняет функцию движущей силы при построении и росте новой твердой фазы. С другой стороны, приводит к ограничению и прекращению роста частиц и ухудшает свойства осадка из-за их агрегирования в более крупные частицы (см. гл. 7).

Для нейтрализации отрицательного воздействия параметра пересыщения раствора процесс осаждения лиофобных осадков следует вести медленно, с применением разбавленных растворов (правило Веймарна — Габера), а осаждение лиофильных осадков следует проводить быстро из концентрированных растворов (правило Тананаева — Клячко).

Николаев [28] показал возможность элиминировать параметр пересыщения раствора путем перехода к использованию газообразного осадителя, создающего весьма малое пересыщение в процессе осаждения.

Обратимся к двум примерам осаждения гидроксида магния. Рассмотрим их с точки зрения эффективности выбора специфического для данной системы главного параметра.

Основные результаты, полученные Кондратюк при исследовании процесса осаждения гидроксида магния в системе $MgSO_4$ — NaOH — H_2O, приведены в гл. 7. При изучении системы выявлено сильно выраженное влияние ионной среды на свойства осадка, поэтому выберем ионную среду в качестве главного параметра. Если выразить ионную среду в виде параметра, представляющего соотношение реагентов в молях, то осаждение следует вести при высоком мольном соотношении реагентов Mg^{2+}/OH^-. Это может быть достигнуто применением прямого порядка осаждения ($OH^- \rightarrow Mg^{2+}$).

Спиро в 1938 г. разработал способ осаждения гидроксида магния из вод морей и океанов, содержащих около 0,4% $MgCl_2$ и 0,2% $MgSO_4$, названный им методом наращивания (см. гл. 6), обменным взаимодействием в системе $MgCl_2$ — $MgSO_4$ — $Ca(OH)_2$ — H_2O. При обычных условиях осаждения образующиеся в этой системе частицы $Mg(OH)_2$ имеют ничтожно малые размеры, характерные для коллоидных частиц, а осадок является псевдоаморфным и имеет характер золя.

Чтобы получить осадок с хорошими физическими свойствами, необходимо, по Спиро, с одной стороны, предотвратить образование все новых центров кристаллизации, а с другой, обеспечить рост существующих в растворе зародышей. Спиро сделал заключение, что вероятность образования нового центра кристаллизации меньше вероятности роста существующего зародыша, так как величина поверхности центра кристаллизации будет во всех случаях меньше, чем у зародыша. На практике должен существовать некоторый предел образования новых центров кристаллизации в реакционном объеме. С термодинамической точки зрения, это предположение является обоснованным, так как при некотором содержании активных центров в объеме раствора они начинают выступать в роли подложки, на которой происходит истинный рост зародышей до размеров, превышающих коллоидные.

Процесс наращивания частиц должен протекать в несколько стадий. Если на первой стадии создать в произвольном объеме раствора V_1 пересыщение ΔC, то в процессе осаждения в этом объеме образуется N_1 зародышей. При этом единичный зародыш будет иметь массу m_1 и объем v_1, Средняя масса единичного зародыша определяется из уравнения:

$$m_1 = \frac{V_1 \Delta C_1}{N_1} \quad (10.1)$$

Принимая шарообразной форму единичного зародыша, можно полагать его линейные размеры d_1 и поверхность S_1 равными:

$$d_1 \sim v_1^{1/3} \quad (10.2)$$

$$S_1 \sim v_1^{2/3} \quad (10.3)$$

Если образовавшиеся на первой стадии зародыши выделить из объема V_1 и перенести в подготовленный к процессу химического осаждения другой объем $V_2 = V_1$, в котором затем создать пересыщение $\Delta C_2 = \Delta C_1$, то число зародышей должно остаться неизменным, т. е. $N_2 = N_1$.

Исходя из этого, на второй стадии будет происходить наращивание единичных зародышей:

$$m_2 = 2m_1 \quad (10.4) \qquad d_2 \sim (2v_1)^{1/3} \quad (10.6)$$

$$v_2 = 2v_1 \quad (10.5) \qquad S_2 \sim (2S_1)^{2/3} \quad (10.7)$$

Проводя аналогичным образом последующие операции наращивания, можно изменить после n наращиваний размеры единичного зародыша до следующих:

$$m_n = nm_1 \quad (10.8) \qquad d_n \sim (nv_1)^{1/3} \quad (10.10)$$

$$v_n = nv_1 \quad (10.9) \qquad S \sim (nv_1)^{2/3} \quad (10.11)$$

По мере наращивания частиц осадка происходит изменение его структуры и свойств. Мицеллы геля разрушаются с образованием растущих микрокристаллов. Процесс наращивания характеризуется резкими изменениями структуры и свойств осадка на начальных стадиях с уменьшением этих изменений при последующих наращиваниях.

Метод наращивания проводят в несколько повторяющихся циклов, в каждом из которых осадок, полученный в предыдущем цикле, остается в реакторе, и в его присутствии ведут осаждение новых порций осадка.

Здесь важно отметить, что при одних и тех же количественных значениях пересыщения раствора, отрицательно влияющего в условиях обычного периодического процесса на свойства осадка, при применении метода «наращивания» наблюдается резкое улучшение свойств осадка. Несомненно, здесь параметр «затравки» осадком выступает в роли главного параметра процесса.

Количественные данные, характеризующие эффективность метода наращивания, приведены в работах Спиро [127] и Николаева [28]. Некоторые из этих данных представлены в табл. 10.1.

Были рассмотрены два примера выбора главного параметра осаждения в условиях получения осадка $Mg(OH)_2$ вариантами периодического процесса, осуществляемого методом «приливания». В первом примере роль главного параметра выполняет мольное соотношение реагентов, во втором — «затравка» осадком. Сравнение воздействия рассматриваемых параметров на свойства

Таблица 10.1

Характеристика процесса наращивания осадков $Mg(OH)_2$ и $Al(OH)_3$

Число наращиваний	Осадок $Mg(OH)_2$			Осадок $Al(OH)_3$		
	объем V, см³	масса m, г	V/m	объем V, см³	масса m, г	V/m
I	229	2,48	92,3	410	4,33	94,7
II	210	4,96	42,3	555	8,66	64,7
III	176	7,44	23,7	560	12,99	43,1
IV	181	9,92	18,3	595	17,32	34,4
V	158	12,40	12,7	642	21,65	29,7
VI	156	14,88	10,5	627	25,98	24,1
VII	153	17,36	8,8	710	30,31	23,4
VIII	151	19,84	7,6	805	34,64	23,2
IX	151	22,62	7,0	800	38,97	20,5
X	151	24,80	6,1	795	43,30	18,4

осадка $Mg(OH)_2$ по данным табл. 8.3 и 10.1 показывает, что более эффективна «затравка» осадком.

Спиро, оценивая эффективность предложенного метода наращивания, указывает, что в течение процесса осаждения свойства осадка $Mg(OH)_2$ последовательно изменяются следующим образом: 1) осадок теряет структуру геля; 2) растет его скорость фильтрации; 3) уменьшается влажность осадка после фильтрации; 4) увеличивается скорость его дегидратации при обезвоживании.

Непрерывный процесс осаждения в системах с осадками постоянного состава. Пересыщение раствора, как и другие внутренние параметры осаждения, в условиях непрерывного процесса имеет некоторые характерные черты. В непрерывном процессе, в отличие от обычного периодического, обеспечено постоянство всех внутренних параметров в течение осаждения, поэтому пересыщение раствора можно регулировать как за счет изменения концентрации исходных растворов, так и за счет изменения соотношения между объемами подаваемых растворов и находящейся в реакторе суспензии.

Пересыщение раствора в лабораторных условиях может быть снижено по оценке Хана (1923 г.) до значения, соответствующего условиям чрезвычайно разбавленных растворов.

При необходимости пересыщение раствора в непрерывном процессе может быть доведено до столь малого значения, что его отрицательное влияние на свойства осадка резко уменьшается до степени, при которой наступает вырождение и элиминирование его как параметра процесса. На практике, при установившемся режиме непрерывного процесса, пересыщение раствора, как и другие внутренние параметры, может иметь оптимальное значение и воздействовать на осадок в благоприятных условиях, обеспечивающих получение его с заранее заданными свойствами. Вследствие этого, роль параметра—(пересыщение раствора) в непрерывных процессах в системах типа А не столь велика, как в периодических.

Главный параметр осаждения в системах с осадками переменного состава

Для систем в осадками переменного состава важное значение имеет определение путей и методов, обеспечивающих получение осадков с заранее заданными составами и свойствами. Физические свойства осадков в этих системах большей частью зависят от тех же параметров, что и для систем типа А. Химический состав осадков в рассматриваемых системах определяется в основном особенностями химизма протекающих вторичных реакций.

При выборе главного параметра в системе типа Б следует исходить из параметров, определяющих ее химические особенности: pH среды, мольного соотношения реагентов в реакционном объеме и др. В системах типа Б может быть не один, а два главных параметра: один преимущественно воздействует на химический состав, а другой на физические свойства осадка.

Рассмотрим характерные особенности главных параметров в условиях периодического и непрерывного процессов осаждения в системах типа Б.

Периодический процесс осаждения в системах с осадками переменного состава. Системы типа Б чувствительны в отношении своего химического состава к применяемому процессу осаждения. Согласно правилу получения осадков переменного состава (см. гл. 8), осаждение следует вести непрерывным или полунепрерывным процессом с регулируемым стехиометрическим соотношением реагентов.

При периодическом процессе правильный выбор главного параметра приобретает особое значение. Так, в системе $Cu(NO_3)_2 — NaOH — H_2O$ определяющее значение для химизма процесса имеет наличие в системе избытка того или другого реагента. Поэтому главным параметром, воздействующим на химический состав осадка переменного состава в условиях периодического процесса осаждения, является мольное соотношение реагентов в реакционной среде. Если необходимо получить осадок гидроксида меди, главным параметром осаждения является мольное соотношение Cu^{2+}/OH^-. Необходимое соотношение достигается прямым осаждением $Cu^{2+} \rightarrow OH^-$, т. е. приливанием раствора соли металла в раствор щелочи. В этом случае наличие избытка OH^--ионов в реакционной смеси ограничивает химизм процесса взаимодействием, ведущим лишь к образованию гидроксида металла.

В случае необходимости получения основной соли состава $Cu(NO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ главным параметром также является мольное соотношение OH^-/Cu^{2+} в реакционной смеси, но определяемое обратным порядком осаждения ($OH^- \rightarrow Cu^{2+}$). Избыток в

реакционной смеси ионов металла осложняет химизм процесса и вызывает топохимические межфазовые реакции, приводящие к синтезу основной соли состава $Cu(NO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ [124].

Непрерывный процесс осаждения в системах типа Б. В процессе осаждения, проводимом непрерывным методом, исключено возникновение избытка реагента. Следовательно, исключено изменение состава осадков под действием вторичных реакций в системе.

В качестве примера, иллюстрирующего выбор главного параметра непрерывного процесса осаждения, рассмотрим его определение в системе $CaCl_2 - (NH_4)_2HPO_4 - H_3PO_4 - H_2O$ [31].

Физико-химическим исследованием было установлено, что определяющее значение для получения осадка $CaHPO_4$ стехиометрического состава имеет pH среды, при условии соответствия между значением pH и мольным соотношением реагентов. Это может быть достигнуто при ограничении вторичных химических реакций за счет регулирования параметров процесса. Проведение непрерывного процесса осаждения при фиксированном значении $pH \approx 3,9$ обеспечивает получение осадка с заданными технологическими свойствами и химическим составом.

Следует отметить, что в рассматриваемой системе, как и в ряде других систем с осадками переменного состава, параметры pH и стехиометрическое соотношение реагентов в реакционной среде взаимосвязаны и при определенных условиях между ними наблюдается необходимое соответствие. Вследствие этого главным параметром процесса осаждения выбирается параметр pH.

ФАКТОР ВРЕМЕНИ И «ЗАТРАВКА» ОСАДКОМ КАК ПАРАМЕТРЫ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

Представляют интерес приемы использования фактора времени при изучении неравновесных систем, изменяющих свой состав. Как показано в работе Корнилова (1950 г.), фактор времени можно рассматривать как форму выражения изменений состава неравновесной системы на диаграмме состав — свойство при условии, что изменение состава выражают с учетом времени превращения в неравновесной системе. При этом следует иметь в виду, что в сложных реакциях, зависящих от концентрации исходных веществ, а также от концентраций промежуточных и конечных продуктов, это соотношение приобретает характер кажущейся зависимости скорости реакции от фактора времени.

На временной зависимости процесса осаждения сказывается сложность совокупности процессов его составляющих: химического взаимодействия реагентов, образования и старения системы осадок — раствор. В одной и той же системе осадок — раствор затраты времени на проведение процесса химического осаждения зависят от применяемого метода осаждения.

Химические особенности системы осадок — маточный раствор по-разному сказываются на характере фактора времени. Рассмотрим эти различия на примере одной операции осаждения, проводимой периодическим методом в течение нескольких часов.

Такая значительная продолжительность в случае осаждения в системах с осадками постоянного состава определяется временем, необходимым для структурных изменений в свежеобразованном осадке.

Роль времени как параметра процесса осаждения в системах с осадками переменного состава иная. Характерным для процесса осаждения в этих системах является хемостарение. Соотношение между физическим и химическим старением свежеобразованного осадка зависит от технологических условий и структурных особенностей осадка. Однако во всех случаях лимитирующей стадией процесса осаждения является хемостарение. Большей частью оно ухудшает свойства осадка. Для получения осадка с заданными свойствами и составом нужно ограничить хемостарение проведением процесса осаждения в оптимальном режиме. Вследствие этого продолжительность осаждения будет определяться оптимальным временем, необходимым для структурных изменений осадка.

Значение фактора времени не изменится при проведении непрерывного процесса осаждения.

Установленное различие фактора времени в зависимости от химизма систем осадок — раствор записывается в следующем виде: в системах типа А с осадками постоянного состава фактор времени выражает ход процесса физического старения осадка; в системах типа Б с осадками переменного состава фактор времени как параметр выражает ход процесса старения системы осадок — маточный раствор в целом (физическое и хемостарение).

Можно предположить, что фактор времени включает по меньшей мере два параметра: 1) собственно параметр, выражающий действительную временную зависимость; 2) кажущийся параметр, зависящий от времени.

Природу первого параметра легко установить. Основные процессы, протекающие в неравновесной системе осадок — раствор (рекристаллизация и оствальдовское созревание частиц осадка), а также вторичное образование новой твердой фазы имеют четко выраженную зависимость скоростей их протекания от времени.

Для выяснения природы кажущегося параметра дополнительно рассмотрим некоторые стороны химического осаждения при проведении его непрерывным методом. Образование новой твердой фазы связано с необходимостью затраты работы на создание новой поверхности. В присутствии ранее образованных частиц снижается общая затрата работы на создание новой поверхности. В этих условиях увеличение количества твердой фазы идет в основном за счет роста мелких частиц, играющих роль «затравки». Ранее было установлено, что увеличение размеров частиц твердой фазы вызвано истинным ростом и агрегированием первичных частиц.

В своих исследованиях полунепрерывного процесса осаждения Николаев показал эффективность использования больших количеств «затравки» для «наращивания» частиц осадка и наличие предела истинного роста частиц из-за их агрегирования. По Алимарину (1937 г.), одной из главных причин, препятствующих истинному росту частиц, является наличие у первичных частиц большой поверхностной энергии, приводящей их к взаимному притяжению и агрегированию.

В условиях непрерывного процесса осаждения рост частиц осадка имеет свои характерные черты. В установившемся непрерывном процессе осаждения все свойства системы осадок — раствор непрерывно воспроизводятся и в их числе воспроизводятся количественные характеристики образования, роста и свойств новых частиц осадка. Осадок, находящийся в реакторе, обладает достаточно стабильными свойствами (структурными, гранулометрическими и др.) и выполняет функции «затравки» для вновь образующихся частиц. Следовательно, «затравка» осадком является параметром процесса осаждения, оказывающим сильное влияние на свойства образующегося осадка.

Характеристика «затравки» осадком как параметра процесса осаждения может быть представлена в следующем виде.

Поверхность частиц осадка, находящаяся в реакторе и выполняющая функции «затравки», определяется уравнением

$$S = m\alpha \tag{10.12}$$

где m — масса «затравки», находящейся в реакторе; α — удельная поверхность «затравки», участвующая в процессе «наращивания» частиц.

Непрерывный процесс осаждения будет воспроизводиться в установившемся режиме, если масса «затравки» связана с материальным потоком, проходящим через реактор, выражениями

$$m = Q\tau \tag{10.13}$$

$$S = \alpha Q\tau \tag{10.14}$$

где Q — количество образующегося осадка в единицу времени; τ — среднее время пребывания частиц осадка в реакторе.

Параметр «затравки» осадком Z определяется из выражения

$$Z = \alpha\tau = S/Q \tag{10.15}$$

откуда следует, что «затравка» осадком в условиях непрерывного процесса осаждения находится в функциональной зависимости от времени пребывания частиц осадка в реакторе и значения его удельной поверхности, доступной для «наращивания» частиц.

Учитывая, что увеличение удельной поверхности нежелательно из-за соответственно большей адсорбционной емкости осадка, находим, что наиболее действенным путем повышения эффективности «затравки» осадком как параметра является увеличение среднего времени пребывания частиц осадка в реакторе.

Сделанный вывод о пути повышения эффективности «затравки» осадком иллюстрируется экспериментальными данными, показывающими использование параметра «затравки» осадком для воздействия на свойства осаждаемого основного карбоната никеля (табл. 10.2), полученного в реакторе непрерывного действия.

Таблица 10.2

Воздействие параметра «затравки» осадком на свойства основного карбоната никеля при непрерывном процессе осаждения

Среднее время пребывания частиц осадка в реакторе, мин	Коэффициент фильтрации осадка $K_ф \cdot 10^8$, м/с	Объем конечного отстоя осадка, $см^3$/г сухого осадка	Количество адсорбированного красителя, мг/г сухого осадка
0,8	41	18	141
2,8	86	12	91
6,0	150	11	70
14,0	178	4	60

Рост количества «затравки» с увеличением времени пребывания частиц в реакторе эффективно влияет на свойства получаемого осадка: коэффициент фильтрации, конечный объем отстоя и удельную поверхность. С возрастанием времени пребывания осадка под маточным раствором совершенствуется форма и увеличиваются размеры частиц. Нелинейный характер зависимости свойств осадка от времени пребывания его частиц в реакторе указывает также на наличие предела в «наращивании» частиц из-за их агрегирования.

Из сопоставления теоретических и экспериментальных данных следует, что зависимость свойств осадка от параметра «затравки» осадком приобретает характер кажущейся зависимости от фактора времени. Соответственно в условиях непрерывного процесса осаждения параметр «затравки» осадком выражается через фактор времени — среднее время пребывания частиц в реакторе. Следовательно, кажущийся параметр отражает процесс роста частиц (истинного и агрегированного) и его воздействия на свойства осадка.

Представляют интерес данные, показывающие одновременное воздействие двух параметров на свойства осадка. В табл. 10.3 показано одновременное влияние «затравки» осадком и пересыщения раствора на свойства образующегося осадка основного карбоната никеля. Изменение «затравки» осадком достигали изменением времени пребывания частиц осадка в реакторе непрерывного действия, а снижение пересыщения — разбавлением водой сливаемых в реактор растворов.

Как видно из представленных данных, здесь на свойства осадка одновременно действуют два противоположных параметра. При

Таблица 10.3

Одновременное воздействие параметров «затравки» осадком и пересыщения раствора на свойства основного карбоната никеля

Среднее время пребывания частиц осадка в реакторе, мин	Разбавление растворов водой	Коэффициент фильтрации осадка $K_ф \cdot 10^8$, м/с	Объем конечного отстоя осадка, см³/г сухого осадка	Количество адсорбированного красителя, мг/г сухого осадка
12	1 : 1	4,1	7,8	43,5
6	1 : 2	10,4	3,6	45,0
2	1 : 6	32	3,5	52,0

этом уменьшение пересыщения раствора более эффективно воздействует на размеры частиц осадка, чем увеличение «затравки» осадком. Со своей стороны параметр «затравка» осадком более эффективно воздействует на совершенствование формы частиц.

Приведенный пример иллюстрирует возможность выбора главного параметра для направленного воздействия на свойства осадка в зависимости от поставленной задачи.

Сравнение эффективности воздействия на свойства осадка кажущегося параметра («затравка» осадком через фактор времени) в установках непрерывного и полунепрерывного осаждения заводского масштаба дано в табл. 10.4.

Таблица 10.4

Зависимость свойств осадка основного карбоната никеля от воздействия параметра «затравки» осадком в условиях непрерывного и полунепрерывного процесса осаждения

Физические свойства осадка	Непрерывный			Полунепрерывный	
	среднее время пребывания частиц осадка, мин			продолжительность операции осаждения, мин	
	23	39	46	60	120
Коэффициент фильтрации $K_ф \cdot 10^8$, м/с	70	532	801	150	225
Влажность осадка, г влаги/г сухого осадка	2,50	1,62	1,03	4,20	3,10

Таким образом, собственно временной параметр выражает в системах с осадками постоянного состава ход физического старения осадка; в системах с осадками переменного состава определяет ход хемостарения системы осадок — раствор.

Параметр «затравки» осадком в условиях непрерывного процесса осаждения не является независимым параметром, он находится в функциональной зависимости от среднего времени пре-

бывания частиц осадка в реакторе, от величины удельной поверхности осадка, доступной для «наращивания» частиц, и его можно выражать через кажущийся параметр фактора времени.

ЗНАЧЕНИЕ pH СРЕДЫ КАК ПАРАМЕТРА ПРОЦЕССА ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

На характер и течение химических реакций в процессах химического осаждения, протекающих, как правило, в водной среде, определяющим образом влияют ионы водорода и гидроксила.

В практических условиях, как показал Мак-Иннес (1948 г.), нет необходимости рассматривать значения pH со строгих позиций теории растворов, а достаточно принимать их как характеристику кислотности или щелочности растворов.

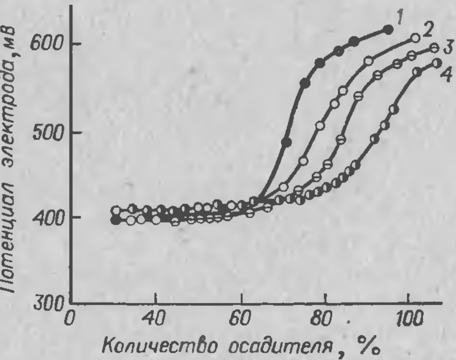


Рис. 10.1. Зависимость потенциометрических кривых от продолжительности процесса химического осаждения в системе $Ni(NO_3)_2$—Na_2CO_3—H_2O.

Продолжительность осаждения:

1 — 180 мин; 2 — 145 мин; 3 — 120 мин; 4 — 20 мин.

Для экспериментального определения значения pH принята формула, рекомендованная ЮПАК [129]

$$pH = pH_S + \frac{(\varepsilon_x - \varepsilon_S) F}{RT \ln 10} \qquad (10.16)$$

где pH_S — стандартное значение pH; ε_x и ε_S — э. д. с. элемента с электродом, погруженным, соответственно, в испытуемую и стандартную жидкость.

Многообразные вопросы, связанные с определением роли pH в химических и биологических системах, а также с его измерением в практических целях нашли широкое освещение в литературе [4, 79, 130, 131].

Трудно переоценить роль pH как параметра процесса химического осаждения, выступающего, как правило, в качестве главного параметра при химическом осаждении в системах типа Б. Здесь pH среды воздействует как на течение химического взаимодействия, так и на физические свойства образующейся твердой фазы, что видно на примерах исследования систем $Ni(NO_3)_2 — Na_2CO_3 — H_2O$ (рис. 10.1), $CaCl_2 — (NH_4)_2HPO_4 — H_3PO_4 — H_2O$ (см. рис. 8.4).

Исследование изменений значений pH среды в процессе потенциометрического титрования позволяет судить о ходе и характере химического взаимодействия в системе. При этом для химических соединений с симметричными зарядами кривая титрования

симметрична, а для соединений с зарядами несимметричного типа кривая несимметрична и точка ее перегиба не совпадает с точкой эквивалентности.

Характер изменений значений pH среды в процессе различен в зависимости от используемого метода осаждения.

Периодический процесс осаждения. При применении периодического процесса значения pH среды претерпевают непрерывные изменения от начала к концу процесса. Периодический процесс может быть закончен при определенном pH, но его нельзя вести при постоянном pH. Вследствие этого осадки, полученные в разные периоды (начало, середина, конец) одной операции осаждения, обладают различными физико-химическими свойствами и конечный продукт является неоднородным. В системах типа А неоднородность осадков носит физический характер, а в системах типа Б осадки неоднородны как по физическим свойствам, так и по химическому составу.

Непрерывный процесс осаждения. В отличие от периодического непрерывный процесс можно вести и заканчивать при определенном и постоянном pH, поэтому осадки, образующиеся в разное время при установившемся режиме процесса, характеризуются достаточной физико-химической однородностью. Наличие некоторой неоднородности осадков определяется только локальными пересыщениями растворов, связанными с технологическими трудностями быстрого и равномерного распределения реагентов в реакционном объеме.

Параметры pH и мольного соотношения реагирующих веществ взаимосвязаны, но не имеют пропорциональной зависимости из-за: 1) наличия в системе буферных явлений, выражающих ее сопротивление изменениям pH при добавлении осадителя; 2) нелинейной зависимости между изменениями pH среды и количеством осадителя, вводимого в систему; 3) протекания в системе типа Б процесса хемостарения, изменяющего pH системы. Нет между ними и однозначной зависимости, так как системы могут изменять pH среды под влиянием температуры, разбавления растворов, наличия посторонних веществ, изменения скорости подачи реагентов и протекания процесса хемостарения. Для стабилизации значений pH системы необходимо поддерживать постоянство перечисленных факторов в выбранных условиях.

Глава 11

АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ НЕПРЕРЫВНОГО ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ ПО ЗНАЧЕНИЮ pH СРЕДЫ

Разработка процессов получения новых химических продуктов методами химического осаждения или перевод существующих производств с периодических на непрерывные или полунепрерывные процессы с автоматическим регулированием параметров, требует решения ряда вопросов, касающихся использования pH как параметра технологического процесса осаждения осадков переменного состава, например: 1) возможность автоматического регулирования процесса по выбранному значению pH в системе типа Б; 2) выбор точки регулирования; 3) выяснение физико-химических условий получения осадка с заранее заданным составом и свойствами и др.

Известные приемы исследования, применяемые при разработке систем автоматического регулирования параметров различных технологических процессов [132—138], не позволяют с достаточной полнотой решать основные вопросы регулирования pH, связанные с особенностями химического взаимодействия, включая вторичные реакции в системах с осадками типа Б.

Разработку вопросов автоматического регулирования по значению pH процесса осаждения можно значительно облегчить при использовании общих закономерностей, характерных для осадков переменного состава.

Исходя из сказанного, для разработки автоматического регулирования параметра pH непрерывного или полунепрерывного процесса осаждения в системах типа Б с осадками переменного состава необходимо: а) физико-химическое исследование химического взаимодействия в системе; б) изучение технологических условий, обеспечивающих получение осадка с заданными свойствами и составом.

Физико-химическое исследование систем удобно вести с использованием метода потенциометрического титрования, позволяющего рассматривать ход химического взаимодействия и условия регулирования pH как параметра процесса. Этот метод, используемый в химическом анализе для определения состава соединений и в технике обезвреживания и нейтрализации сточных вод для выяснения вопросов регулирования pH кислотно-основных систем, был применен нами для решения задач получения химических осадков с заданными свойствами и составом.

Одним из физико-химических явлений, снижающих чувствительность системы к регулированию параметра pH, является наличие буферного действия раствора, проявляющееся в сопротивлении изменению pH при добавлении кислоты или щелочи и приводящее к возникновению запаздывания в системе регулирования.

Количественно буферное действие раствора по Ван-Слайку (1922 г.) выражается его буферной емкостью. В дифференцированной форме буферная емкость определяется соотношением

$$\beta = \frac{db}{d\,pH} = -\frac{da}{d\,pH} \qquad (11.1)$$

где da и db — соответственно количество сильной кислоты или сильного основания (моль/л), необходимое для изменения pH на величину $d\,pH$.

Для исследования процесса регулирования pH более применимо обратное отношение, названное Чаплиным (1950 г.) буферным индексом. Его выражение дано отношением

$$\sigma = \frac{\Delta\,pH}{\Delta\varphi} \qquad (11.2)$$

где $\Delta\varphi$ — количество регулирующего реагента, расходуемое на 1 л раствора для заданного изменения pH.

Чем выше величина буферного индекса, тем выше чувствительность системы к добавлению реагента.

Изменения буферного индекса в процессе осаждения, представленные в виде дифференциальной кривой на рис. 11.1, позволяют судить о скорости изменения pH в системе, количественно характеризующей одно из важных условий его регулирования.

Основные вопросы, связанные с регулированием pH системы, могут быть решены при совокупном рассмотрении хода химического взаимодействия по кривым титрования в простой и дифференциальной формах.

Рассмотрим на примере изучения системы $CaCl_2$ — $(NH_4)_2HPO_4$ — H_3PO_4 — H_2O [31] выбор технологических условий и характеристику регулирования параметра pH процесса химического осаждения в системе типа Б.

Задано обеспечить получение осадка дикальцийфосфата стехиометрического состава и с технологическими свойствами (коэффициент фильтрации, удельная поверхность, удельный объем отстоя), позволяющими использовать типовые промышленные аппараты (вакуум-фильтров) для фильтрации и отмывки осадка от примесей.

Временной ход процесса осаждения в системе, по данным потенциометрического титрования, характеризуется семейством кривых (см. рис. 1.8), показывающих хемостарение системы с изменением химического состава осадка и маточного раствора.

Ход семейства кривых показывает, что при одном и том же мольном соотношении реагентов, достигнутом добавлением осадителя, значение pH системы различно и изменяется в зависимости от продолжительности осаждения. Нестабильность pH системы сильно затрудняет или делает практически невозможным его регулирование. Регулирование pH можно обеспечить при однозначной зависимости между его значениями и мольным соотношением реагентов за счет ограничения вторичных реакций определенными узкими границами в условиях строгого фиксирования параметров осаждения (температуры, концентрации реагентов, продолжительности процесса). Выбор фиксированных значений параметров:

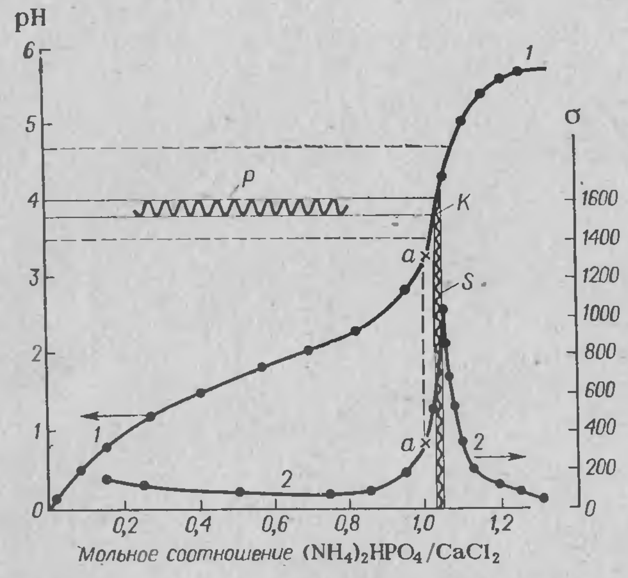


Рис. 11.1. Выбор оптимальных условий автоматического регулирования pH процесса химического осаждения в системе $CaCl_2$—$(NH_4)_2HPO_4$—H_2O:

1—1 — кривая потенциометрического титрования; *2—2* — дифференциальная кривая потенциометрического титрования; *S* — ожидаемая кривая изменений в нагрузке системы при мольном соотношении реагентов 1,035 ± 0,005; *P* — ожидаемая кривая регулирования значений pH (интервал 3,8—4,0 pH); *a* — точка эквивалентности системы; *K* — точка оптимального регулирования системы по значению pH.

Температура, °C	70
Продолжительность процесса осаждения, мин	45
Концентрация раствора, моль/л	
$CaCl_2$	3,0
$(NH_4)_2HPO_4$	1,9

был выполнен на основании предварительного изучения технологических условий при периодическом процессе осаждения. Выбранные фиксированные значения параметров были подтверждены при изучении непрерывного процесса на лабораторной установке.

В этих условиях процесс осаждения в системе $CaCl_2$ — $(NH_2)_4HPO_4$ — H_3PO_4 — H_2O описывается одной кривой, представленной на рис. 11.1.

В развернутом виде эта зависимость дана в табл. 11.1. Вид дифференциальной кривой указывает на наличие широкой области буферных явлений в интервале мольного соотношения реагентов $CaCl_2/(NH_4)_2HPO_4 = 0 \div 8$. В этой области значительные количества добавляемого осадителя не вызывают заметного изменения pH системы. Наличие области резкого изменения значений pH при небольшом изменении количества осадителя с максимумом ($\sigma = 1010$) при $CaCl_2/(NH_4)_2HPO_4 = 1{,}05$, свидетельствует о возможности автоматического регулирования данной системы по значению pH.

Таблица 11.1

Характеристика буферного индекса в системе $CaCl_2$—$(NH_4)_2HPO_4$—H_3PO_4—H_2O

Количество вводимого осадителя, % от стехиометрического	Значение pH реакционной среды	ΔpH	Δφ	Буферный индекс $\sigma = \frac{\Delta pH}{\Delta \alpha} \times 1000$
15	0,80	0,40	2,970	134
25	1,10	0,30	2,970	101
50	1,70	0,60	7,430	81
75	2,17	0,47	7,430	63
80	2,30	0,13	1,490	82
90	2,57	0,27	1,490	101
95	2,82	0,25	1,490	168
100	3,22	0,40	1,188	337
102	3,55	0,33	0,778	437
103	3,75	0,20	0,297	673
104	4,00	0,25	0,297	842
105	4,30	0,30	0,297	1010
106	4,55	0,25	0,297	842
107	4,75	0,20	0,297	673
108	4,90	0,15	0,297	505
109	5,00	0,10	0,297	337
112	5,20	0,20	0,746	268
120	5,62	0,42	3,130	134
125	5,72	0,10	1,490	67
130	5,80	0,08	1,490	54

Наибольшая чувствительность системы к регулированию находится в экстремуме. Определение точки регулирования системы по значению pH рекомендуется проводить в зависимости от эффективного значения буферного индекса и положения на кривой точки эквивалентности системы. Для сложных по химизму систем подобный подход к решению вопроса приводит к большим ошибкам. Выбор точки регулирования pH системы с осадками переменного состава необходимо увязать со значением pH, при котором

осадок получают с заранее заданными свойствами и составом. Это условие заставляет пренебрегать высокой чувствительностью системы (высоким значением буферного индекса) в точке регулирования. Достаточная чувствительность системы при $\sigma \geqslant 500$ соответствует значениям $pH = 3{,}5 \div 4{,}7$. Этот интервал является полным интервалом значений pH для автоматического регулирования.

Как видно из рис. 11.1, ожидаемая кривая регулирования pH при $\sigma \approx 500$ лежит в интервале pH = 3,8—4,0. Точка регулиро-

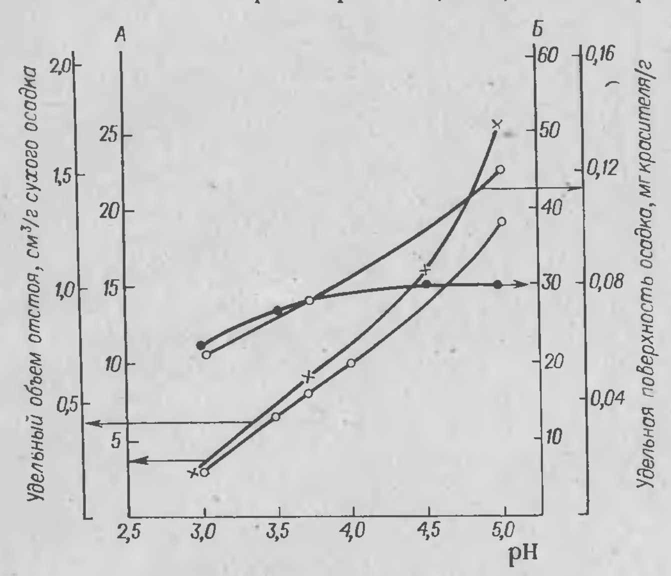


Рис. 11.2. Зависимость физических свойств осадка $CaHPO_4$ от pH в процессе осаждения:

А — коэффициент фильтрации $K_ф \cdot 10^7$, м/с; *Б* — влажность осадка, г влаги/г сухого осадка.

вания системы *K* не совпадает с точкой эквивалентности *a* на кривой хода химического взаимодействия. Отклонение точки регулирования по отношению к положению точки эквивалентности составляет около 0,5 pH.

Близкое к центральному положению в области возможного регулирования системы положение точки *K* и занимаемый кривой регулирования малый интервал значений pH (0,2 из 1,2) указывают на благоприятные условия для устойчивого регулирования. Ей соответствует ожидаемая кривая *S* изменений в нагрузке при мольном соотношении реагентов $1{,}035 \pm 0{,}005$.

Как видно из рис. 11.2, на котором представлена зависимость свойств осадка от pH, осадки с лучшей совокупностью свойств получают при pH от 3,8 до 4,2. Отсюда следует, что интервал значений pH, выбранный с учетом чувствительности системы,

включает значения pH, требуемые технологическим режимом осаждения.

На основании выбора условий регулирования параметра pH процесса осаждения дикальцийфосфата, по данным физико-химического изучения хода реакции, были проведены технологические опыты его получения непрерывным осаждением с автоматическим регулированием параметров на установке лабораторного масштаба:

Лабораторная установка непрерывного действия с регулированием параметров, представленная на рис. 11.3, была кратко описана в работе [32].

При работе установки комплексно регулируют температуру, pH реакционной среды, среднее время пребывания частиц осадка в реакторе, пересыщение раствора, «затравку» осадком.

Рис. 11.3. Схема лабораторной установки для непрерывного процесса химического осаждения с автоматическим регулированием параметров:

1 — реактор-осадитель; *2* — механическая мешалка; *3* — сосуды Мариотта; *4* — регулирующий клапан; *5* — датчик pH; *6* — pH-метр; *7* — электронный регулирующий мост с изодромным регулированием; *8* — воздушные фильтры; *9* — компрессор воздушный; *10* — нутч-фильтр; *11* — расходомер.

Исходными растворами являлись раствор хлорида кальция с концентрацией 3,0—6,0 моль/л и раствор диаммонийфосфата с концентрацией 1,9—3,5 моль/л. Подачу растворов в реактор вели под постоянным напором из сосудов Мариотта. Раствор хлорида кальция подавали в реактор в постоянном количестве соответственно заданному времени пребывания частиц осадка в реакторе (45 мин) и заданной производительности установки. Подача раствора $(NH_4)_2HPO_4$ непрерывно регулировалась по значению pH пневматическим регулирующим клапаном, управляемым электронным pH-метром с изодромным регулированием. Точность регулирования значения pH среды ±0,1 pH. Температура в реакторе (20, 50, 70 °С) поддерживалась постоянной, с точностью ±0,2 °С.

Растворы поступают в перемешиваемую суспензию, находящуюся в реакторе. Часть суспензии непрерывно удаляется из реактора по переливной трубе. Для обеспечения постоянства pH и снижения возможных локальных пересыщений реакционной среды исходные растворы подают в реактор на разных уровнях. Один из растворов поступает по трубке, не доходящей до дна реактора на $^1/_5$ высоты суспензии, другой по трубке, погруженной в суспензию на $^3/_5$ ее высоты.

Приводим описание наиболее важных узлов установки.

Р а с х о д н ы е   е м к о с т и   д л я   р а с т в о р о в. Постоянство напоров жидкостей при подаче растворов в реактор обеспечивается применением сосудов Мариотта. Их главной особенностью является наличие трубки диаметром 2—3 мм, не доходящей до дна герметичного сосуда с раствором. При опорожнении сосуда Мариотта в нем создается вакуум над поверхностью жидкости. Вследствие этого под давлением внешнего (атмосферного) воздуха уровень жидкости в сосуде Мариотта будет понижаться до уровня, при котором давление воздуха уравновешивает давление слоя жидкости высотой $H - h$. Дальнейшее опорожнение сосуда происходит под напором, создаваемым слоем жидкости высотой h, который остается постоянным в продолжении опыта. Емкость сосудов Мариотта, в зависимости от производительности установки, составляет 5—40 л.

Рис. 11.4. Схема автоматического регулирования pH реакционной среды:

1 — реактор-осадитель; *2* — преобразователь; *3* — электронный потенциометр, регулирующий pH-метр; *4* — байпасная панель; *5* — регулирующий пневматический клапан; *6* — термометр сопротивления; *7* — каломельный электрод (электрод сравнения); *8* — стеклянный электрод.

Р е а к т о р   н е п р е р ы в н о г о   д е й с т в и я. Реактор-осадитель снабжен механической мешалкой с регулируемым числом оборотов, водяной рубашкой и переливной трубкой. Переливная трубка может быть подвижной для изменения полезного объема реактора в пределах 30—40%. Материал реактора — нержавеющая сталь или винипласт. Емкость реактора 0,15 — 4 л.

С х е м а   р е г у л и р о в а н и я   pH   р е а к ц и о н н о й   с р е д ы. Автоматическое регулирование pH среды вели по замкнутой схеме с применением обратной связи. Схема регулирования значения pH обеспечивала два режима управления регулирующим клапаном: автоматическое и ручное дистанционное (рис. 11.4). Автоматическое регулирование осуществлялось электронным регулирующим pH-метром с высокоомным входом и изодромным пневматическим регулирующим устройством. При необходимости можно вести ручное дистанционное регулирование pH с помощью высокоомного преобразователя (ПВУ-5256) и байпасной панели (БПДУ-2).

Чувствительным элементом регулятора (датчиком) служила электродная пара: стеклянный — насыщенный каломельный электроды, обеспечивающая замер величин pH в интервале 0—10 единиц pH при температурах в диапазоне 15—100 °С.

В качестве исполнительного механизма регулятора использовался пневматический регулирующий клапан ПРК-6 для подачи раствора диаммонийфосфата. Конструкция клапана (с измененным условным проходом клапана с 6 до 1,5—1,7 мм) допускала работу при малых (100—125 мл/мин) и весьма малых расходах (капельный режим). В случае работы при капельном режиме напор раствора на регулирующий клапан снижали установкой перед ним крана или диафрагмы выбранного сечения. Регулятор по заданному значению pH автоматически увеличивает или уменьшает подачу сжатого воздуха на клапан, который, в свою очередь, в пределах заданного значения pH регулирует подачу раствора в реактор с обеспечением точности регулирования pH среды ±0,1.

Таблица 11.2

Технологические показатели непрерывного процесса осаждения $CaHPO_4$ с автоматическим регулированием параметров

Среднее время пребывания частиц осадка в реакторе 45 мин.

№ опыта	Концентрация раствора, моль/л: $CaCl_2$	Концентрация раствора, моль/л: $(NH_4)_2HPO_4$	Отношение $H_3PO_4/CaCl_2$, %	Температура, °С	Значение pH	Коэффициент фильтрации $K_ф \cdot 10^7$, м/с	Мольное соотношение Ca/P в осадке
1*	3,0	1,9	1,4	70	4,0	19	1,00
2	3,0	1,9	1,4	70	4,0	30	0,99
3	3,0	1,9	1,4	70	4,0	31	1,00
4	3,0	1,9	1,4	50	4,0	28	1,01
5	3,0	1,9	1,4	20	4,0	18	1,01
6	3,0	1,9	1,4	70	3,7	21	1,00
7	3,0	1,9	1,4	70	4,0	22	1,00
8	3,0	1,9	1,4	70	4,0	24	0,99
9	3,0	1,9	1,4	70	4,0	24	0,99
10	3,0	1,9	1,4	70	4,0	29	1,01
11	3,0	1,9	1,4	70	4,5	32	0,99
12	3,0	1,9	0,0	70	4,0	26	1,00
13	3,0	1,9	0,0	70	4,0	35	1,00
14	3,0	1,9	0,0	70	4,0	38	1,00
15	3,0	1,9	0,0	70	4,0	41	1,00
16	3,0	1,9	0,0	70	4,0	—	0,99
17	3,0	1,9	0,0	70	4,0	—	1,00

* Среднее время пребывания частиц осадка в реакторе 14 мин.

Схема регулирования температуры. Обогрев реактора производился за счет циркуляции термостатированной воды по замкнутой схеме через термостат и водяную рубашку реактора. Точность регулирования температуры реакционной среды ±0,3 °С.

Регулирование параметра «среднее время пребывания частиц осадка в реакторе». При выбранном полезном объеме реактора и среднем времени пребывания в нем частиц осадка регулирование ведут изменением скорости подачи растворов.

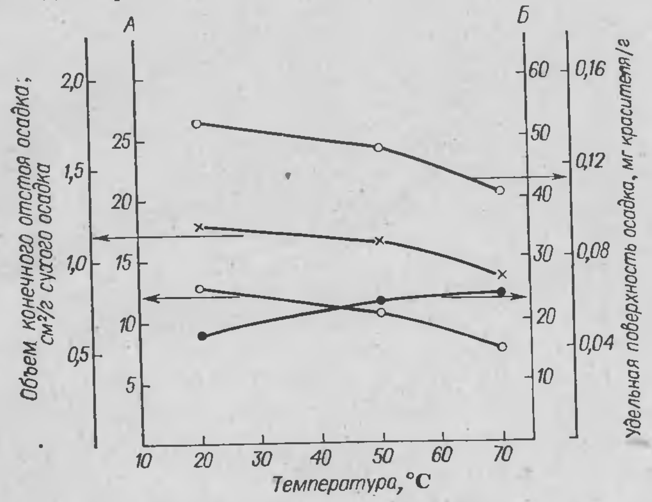


Рис. 11.5. Зависимость физических свойств осадка $CaHPO_4$ от температуры реакционной среды в процессе осаждения.
Обозначения *А* и *Б* см. на рис. 11.2.

Регулирование параметра «пересыщение раствора». При выбранном полезном объеме реактора регулирование пересыщения раствора ведут изменением концентрации реагирующих растворов и среднего времени пребывания частиц осадка в реакторе.

Регулирование параметра «затравки осадком». Параметр «затравка осадком», при выбранном полезном объеме реактора, регулируют выбором и изменением среднего времени пребывания частиц осадка в реакторе.

Экспериментальные данные, характеризующие технологические показатели непрерывного процесса осаждения дикальцийфосфата, представлены в табл. 11.2 и на рис. 11.5 и 11.6.

Первые опыты были проведены для выбора температуры процесса и среднего времени пребывания частиц осадка в реакторе. Было установлено, что применение повышенной температуры (до 70 °С) не влияет на мольное соотношение Ca/P в осадке, но улучшает его физические свойства. Такое же воздействие на осадок

оказывает увеличение среднего времени (от 14 до 45 мин) пребывания его частиц в реакторе. Опыты (1—11) непрерывного осаждения в системе $CaCl_2$ — $(NH_4)_2HPO_4$ — H_3PO_4 — H_2O и (12—17) в системе $CaCl_2$ — $(NH_4)_2HPO_4$ — H_2O без добавления фосфорной кислоты показали, что в условиях непрерывного процесса с автоматическим регулированием параметра pH не нужно добавлять фосфорную кислоту для получения осадка $CaHPO_4$ стехиометрического состава. При применении периодического процесса осаждения (гл. 12) получение осадков с соотношением Ca/P,

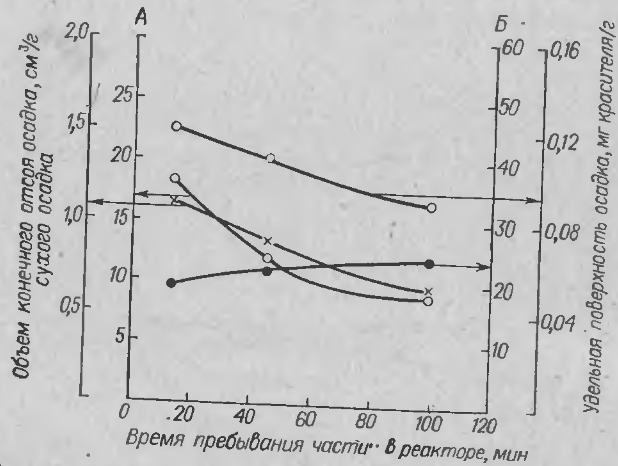


Рис. 11.6. Зависимость свойств осадка дикальцийфосфата от среднего времени пребывания частиц осадка в реакторе.
Обозначения *А* и *Б* см. на рис. 11.2.

близком к стехиометрическому, возможно только при добавлении фосфорной кислоты или некоторых других реагентов.

Общее решение вопросов химического осаждения осадков переменного состава включает:

а) физико-химическое исследование хода химического взаимодействия в системе, выраженное в виде кривых потенциометрического титрования в простой и дифференциальной формах, позволяющее определить как возможность, так и условия автоматического регулирования процесса осаждения по значению pH;

б) автоматическое регулирование процесса осаждения по параметру pH возможно при наличии максимума на дифференциальной кривой потенциометрического титрования и ограничения вторичных химических реакций за счет комплексного регулирования параметров, влияющих на эти реакции;

в) выбор точки регулирования системы по параметру pH определяется в основном значением pH, при котором осадок обладает заранее заданным составом и свойствами, а также в зависимости от эффективного значения буферного индекса системы.

Глава 12

ПРИМЕРЫ ПОЛУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ОСАДКОВ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Во введении были перечислены основные области применения методов химического осаждения в народном хозяйстве. Подчеркивалась разобщенность отдельных производств, что отрицательно влияет на накопление и обобщение инженерного опыта в технологии химического осаждения.

Примером этому может служить открытие Байером в 1887 г. способа получения гидроксида алюминия гидролизом алюминатных растворов, так называемой «выкрутки» их. По этому способу выделяют в виде осадка около 95% мирового производства гидроксида алюминия. Байер в 1889 г. указал на эффективность и необходимость применения затравки, ускоряющей разложение алюминатного раствора. В настоящее время использование затравки является непременной частью современной технологии получения глинозема по Байеру.

В химической промышленности лишь в 1938 г. Спиро применил затравку при химическом осаждении гидроксида магния из вод морей и океанов. На основе использования затравки в виде свежеосажденного гидроксида магния он разработал способ наращивания частиц осадка для увеличения их размеров и резкого улучшения их свойств. Такова цена существующей разобщенности производств в обобщении и использовании инженерного опыта.

Рассмотрим примеры получения химических осадков как важнейшей производственной стадии при производстве продуктов в химической промышленности и цветной металлургии.

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СИЛИКАТА СВИНЦА

Силикат свинца применяют в качестве стабилизатора пластмасс, используемых для изготовления оболочек электрических кабелей. Стабилизированные силикатом свинца пластмассы должны иметь, согласно действующим техническим условиям, определенные физико-механические свойства, включая морозостойкость и удельное сопротивление.

Силикат свинца, получаемый химическим осаждением, имеет переменный состав, который по техническим условиям должен по содержанию основных компонентов отвечать условию: $PbO \geqslant 60\%$, $SiO_2 \leqslant 40\%$. Содержание примеси нитрат-иона в водной вытяжке из осадка не должно превышать 0,008%. Свойства осадка

силиката свинца должны обеспечивать возможность легкой отмывки от маточного раствора и примесей при применении типовых аппаратов для фильтрации, отмывки и сушки.

Производство силиката свинца первоначально велось с применением обычного периодического процесса осаждения, приливанием раствора силиката натрия в раствор нитрата свинца. Технологические свойства осадка были неудовлетворительными и вызывали затруднения при его отмывке, фильтрации и сушке осадка. В связи с необходимостью увеличить объем производства силиката свинца в 1,5—2 раза встал вопрос о повышении существовавшей производственной мощности за счет перевода решающей стадии производства на непрерывный процесс осаждения с автоматическим регулированием параметров. Это позволило обойтись без капитальных затрат на новое строительство в условиях действующего производства и вместе с тем повысило качество осадка и уменьшило материальные трудовые и энергетические затраты на единицу продукции.

Силикат свинца получают обменным взаимодействием водных растворов нитрата свинца и силиката натрия (так называемого технического жидкого стекла с модулем $n \approx 2{,}1 \div 2{,}2$). Взаимодействие протекает в сложной системе $Pb(NO_3)_2$—Na_2CO_3—$NaOH$ — $Na_2O \cdot nSiO_2$ — H_2O из-за наличия в техническом жидком стекле карбоната и гидроксида натрия (см. гл. 4). Процесс химического осаждения включает образование первичного осадка, а также вторичные взаимодействия осадка с компонентами маточного раствора (хемостарение осадка).

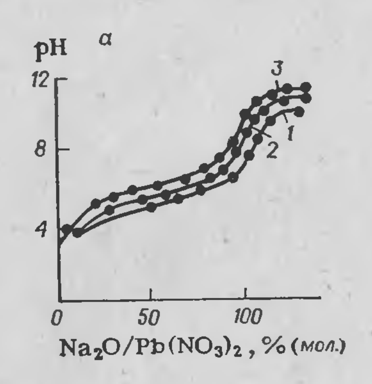
Вторичные взаимодействия приводят к образованию осадка переменного состава и к зависимости его состава от применяемого метода осаждения. В этом случае правило получения осадков заданного химического состава рекомендует вести осаждение непрерывным или полунепрерывным процессами с регулируемым соотношением реагентов (см. гл. 8).

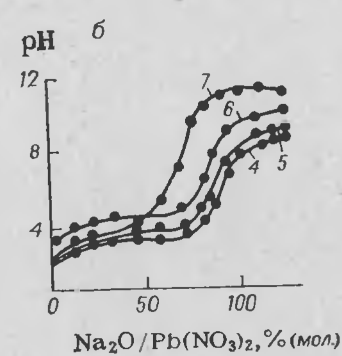
Приведем основные результаты изучения технологических условий образования осадка силиката свинца заданных свойств и химического состава, а также определение условий автоматического регулирования значений pH по данным физико-химического исследования хода взаимодействия в системе, в соответствии с методикой, описанной в гл. 11.

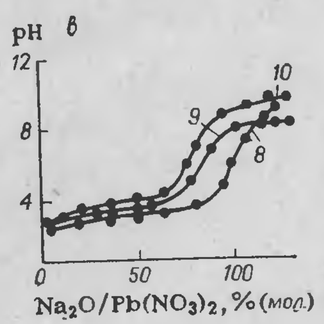
Как показано на рис. 12.1, ход процесса осаждения в зависимости от изменения его параметров (продолжительности и температуры осаждения, модуля и концентрации раствора силиката натрия) характеризуется не одной кривой потенциометрического титрования, а семейством кривых, вследствие протекания вторичных химических реакций, приводящих к изменению значений pH реакционной среды и химического состава осадка. Эти особенности химизма процесса осаждения являются характерными для всей группы осадков переменного состава, что позволило на примере силиката свинца дать общее решение вопросов автомати-

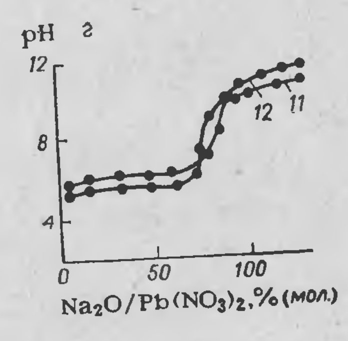
ческого регулирования процесса осаждения по значению pH осадков переменного состава [32].

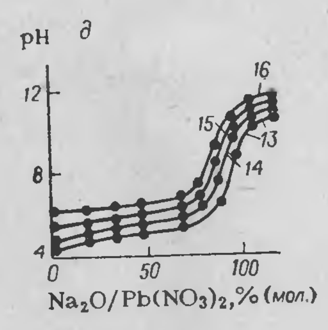
Определяемая буферным индексом чувствительность системы к изменению значения pH среды с изменением параметров осажде-











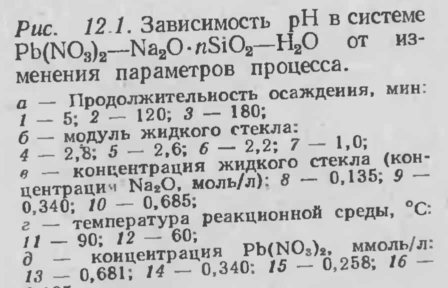


Рис. 12.1. Зависимость pH в системе $Pb(NO_3)_2$—$Na_2O \cdot nSiO_2$—H_2O от изменения параметров процесса.

а — Продолжительность осаждения, мин: *1* — 5; *2* — 120; *3* — 180;
б — модуль жидкого стекла: *4* — 2,8; *5* — 2,6; *6* — 2,2; *7* — 1,0;
в — концентрация жидкого стекла (концентрация Na_2O, моль/л): *8* — 0,135; *9* — 0,340; *10* — 0,685;
г — температура реакционной среды, °С: *11* — 90; *12* — 60;
д — концентрация $Pb(NO_3)_2$, ммоль/л: *13* — 0,681; *14* — 0,340; *15* — 0,258; *16* — 0,135.

ния показана на примерах влияния модуля жидкого стекла и концентрации раствора нитрата свинца. Эта зависимость также описывается семейством дифференциальных кривых потенциометрического титрования, как это видно из рис. 12.2, 12.3.

Максимум чувствительности системы переходит при увеличении модуля жидкого стекла в область низших значений pH

(рис. 12.2, кривая $a - a'$), а при увеличении концентрации раствора нитрата свинца — в область более высоких значений pH (рис. 12.3).

Сравнение кривых титрования и соответствующих им дифференциальных кривых показывает, что изменения величины и значения буферного индекса не совпадают ни в области резких изменений pH, ни в буферной области. При одном и том же стехиометрическом отношении реагентов значение pH, достигнутое

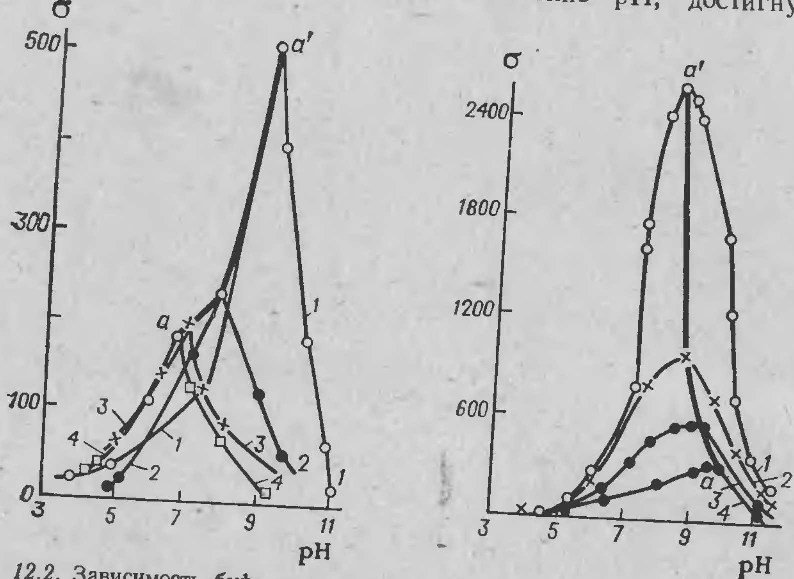


Рис. 12.2. Зависимость буферного индекса системы σ $Pb(NO_3)_2$—$Na_2O \cdot nSiO_2$—H_2O от модуля жидкого стекла:

1 — $n = 1,0$; 2 — $n = 2,2$; 3 — $n = 2,6$; 4 — $n = 2,8$.

Рис. 12.3. Зависимость буферного индекса системы σ $Pb(NO_3)_2$—$Na_2O \cdot nSiO_2$—H_2O от концентрации реагирующих веществ. Концентрация растворов нитрата свинца и жидкого стекла, мг-экв/л:

1 — 0,135; 2 — 0,258; 3 — 0,340; 4 — 0,681.

добавлением осадителя, оказывается различным. Отсюда следует, что при изменении параметров процесса осаждения силиката свинца происходит смещение интервала значений pH, в котором возможно его автоматическое регулирование. В этих условиях проводить автоматическое регулирование процесса осаждения по значению pH для получения осадка с заданными свойствами оказывается весьма затруднительным.

Из анализа представленных экспериментальных данных видно, что только при фиксированных значениях температуры, концентрации реагентов, модуля жидкого стекла, продолжительности осаждения ход процесса осаждения будет описываться одной кривой потенциометрического титрования.

Выбор фиксированных значений параметров проведен по данным технологического изучения процесса осаждения силиката свинца на лабораторной установке непрерывного действия (см. гл. 11). Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 12.4, 12.5 и в табл. 12.1, 12.2 [139].

При уменьшении модуля жидкого стекла с 2,4 до 2,1 получается осадок, отвечающий по составу требованиям технических условий

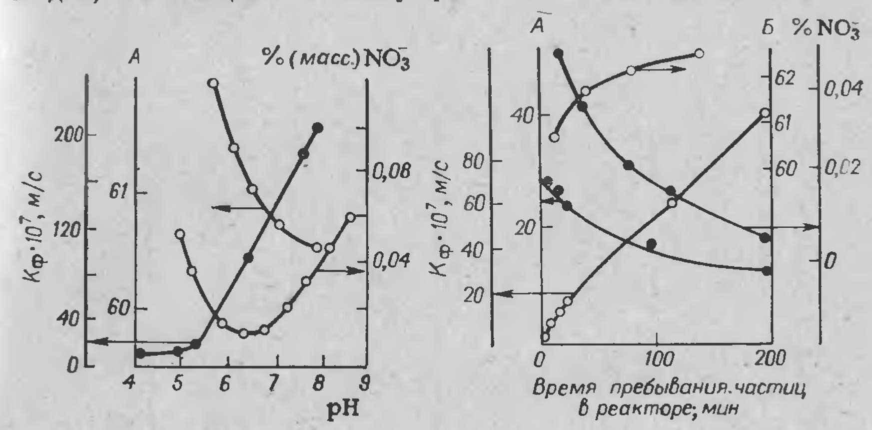


Рис. 12.4. Зависимость свойств осадка силиката свинца от pH процесса осаждения. *А* — содержание оксида свинца, % (масс.).

Рис. 12.5. Зависимость свойств осадка силиката свинца от параметра «среднее время пребывания частиц осадка в реакторе».

А — объем конечного отстоя осадка, см³/г сухого осадка; *Б* — содержание оксида свинца в осадке, % (масс.).

для силиката свинца, и в то же время ухудшаются физико-химические свойства осадка: снижается фильтруемость осадка, увеличивается объем конечного отстоя и затрудняется отмывка осадка от примесей нитрат-иона.

Применение растворов реагентов большой концентрации и повышение температуры реакционной среды улучшает технологические свойства осадка, но повышает содержание нитрат-иона в осадке (табл. 12.1).

Установлено, что содержание адсорбированной кремневой кислоты в силикате свинца увеличивается с повышением модуля и концентрации исходного жидкого стекла и с понижением температуры реакционной среды.

Система $Pb(NO_3)_2$ — Na_2CO_3 — $NaOH$ — $Na_2O \cdot nSiO_2$ — H_2O имеет два главных параметра: модуль жидкого стекла и pH среды. Из них более эффективно воздействует на свойства осадка главный параметр pH среды.

Снижение pH реакционной среды приводит к существенному ухудшению свойств осадка (табл. 12.2).

Таблица 12.1

Зависимость физико-химических свойств осадка силиката свинца от концентрации реагирующих веществ

Время пребывания в реакторе 20 мин; pH = 6,6.

Концентрация раствора нитрата свинца, %	Конечный объем отстоя, $см^3$/г сухого осадка	Коэффициент фильтрации $К_ф \cdot 10^7$, м/с	Содержание основных компонентов в прокаленном непромытом осадке, %		Содержание нитрат-иона в сухом непромытом осадке, %	Потери при прокаливании
			оксид свинца	диоксид кремния		
При 90 °С						
36,0	12,3	83,4	55,0	44,2	1,28	6,4
30,0	14,3	79,2	57,3	40,6	1,16	7,8
25,0	18,2	65,5	59,5	39,2	1,05	—
18,0	22,2	60,2	61,5	38,1	0,61	8,0
5,0	54,0	28,0	64,3	35,6	0,34	8,1
2,5	66,9	18,0	65,0	34,6	0,38	8,0
1,2	72,0	15,2	66,0	32,9	0,30	6,2
При 60 °С						
36,0	16,0	71,8	56,2	40,2	2,11	6,0
30,0	20,8	61,6	58,2	39,4	1,75	7,9
18,0	25,6	51,2	59,2	39,2	0,53	7,1
5,0	64,8	41,61	61,9	37,2	0,26	7,3
2,5	70,0	12,4	60,5	40,0	0,16	6,1
1,2	74,0	8,0	62,2	36,9	0,10	6,1
При 25 °С						
36,0	14,7	64,6	51,2	45,8	1,12	6,3
30,0	18,0	58,2	52,0	47,2	0,85	6,7
18,0	28,4	25,6	52,7	46,8	0,45	6,4
5,0	68,0	18,0	53,0	44,5	0,35	5,3
2,5	78,0	6,8	53,7	44,6	0,32	6,5
1,2	79,2	5,2	54,0	42,8	0,29	6,4

Таблица 12.2

Зависимость физико-химических свойств осадка силиката свинца от pH реакционной среды

Модуль жидкого стекла 2,3.

pH реакционной среды при 90 °С	Конечный объем отстоя, $см^3$/г сухого осадка	Коэффициент фильтрации $К_ф \cdot 10^7$, м/с	Содержание основных компонентов в прокаленном промытом силикате свинца, %		Число промывок (декантация)
			оксид свинца	диоксид кремния	
5,8	2,9	34,2	58,7	40,1	10
6,3	2,1	38,2	60,1	39,3	5
6,5	2,0	49,0	62,1	36,9	5
6,6	1,6	49,5	62,4	35,8	4
6,8	2,2	71,2	60,9	38,0	3
7,2	1,9	169,0	60,5	39,0	12

Зависимость параметра pH от протекания вторичных химических реакций требует для сохранения необходимого постоянства pH ограничения указанных реакций и вызываемого ими хемостарения осадка. Эти условия могут быть соблюдены, если наряду с регулированием значения pH регулировать все другие параметры, влияющие на вторичные реакции.

Изучение технологических условий образования осадка выявило следующие фиксированные значения параметров процесса осаждения:

Температура, °С	92±1
Среднее время пребывания частиц осадка в реакторе, мин	30
Плотность раствора, г/$см^3$	
нитрата свинца	1,22—1,23
жидкого стекла	1,11—1,12
Модуль жидкого стекла	2,12—2,22

При указанных фиксированных условиях ход химического осаждения в системе описывается однозначной кривой потенциометрического титрования (рис. 12.6). Здесь же показана дифференциальная кривая, характеризующая изменение буферного индекса при протекании взаимодействия в системе.

Условия регулирования химического взаимодействия в системе по значению pH среды определяются по кривым потенциометрического титрования. Наличие на простой кривой области резкого изменения pH при небольшом изменении в подаче осадителя и максимума на дифференциальной кривой значений pH = = 5 ÷ 9, свидетельствует о возможности автоматического регулирования процесса осаждения силиката свинца по значению pH.

Область значений pH, где можно вести регулирование процесса осаждения, может быть определена по значениям буферных индексов. Из рис. 12.6 видно, что при $650 > \sigma > 450$ эта область определяется значениями pH = 8,2 ÷ 6,4.

В случае сложных по химизму систем выбор точки регулирования pH системы с осадком переменного состава должен быть увязан, в первую очередь, со значением pH, при котором осадок получают с заранее заданными свойствами и составом. Это условие заставляет пренебрегать максимальными значениями буферного индекса (чувствительностью системы) в точке регулирования и ограничиваться его значениями в пределах $600 > \sigma > 350$, позволяющими надежное регулирование с применением современных автоматических pH-метров (точность ±0,1 pH).

Как видно из рис. 12.4, на котором представлена зависимость состава и свойств осадка силиката свинца от величины pH реакционной среды, осадки с лучшими свойствами получают при pH = 6,4 ÷ 6,8. Отсюда следует, что интервал значений pH, выбранный с учетом чувствительности системы, включает значения pH, требуемые технологическими условиями процесса осаждения силиката свинца.

Характеристика области автоматического регулирования процесса осаждения по значению pH дана на рис. 12.6. Точка регулирования δ показана на кривой титрования (pH = 6,7) и на дифференциальной кривой (σ = 450). Ожидаемая кривая регулирования *2* находится в интервале pH = 6,6 ÷ 6,8. Ей соответствует ожидаемая кривая изменений в нагрузке *1* в интервале 84—84,8% от стехиометрического отношения $Na_2O/Pb(NO_3)_2$. Как видно из рис. 12.6, точка регулирования δ не совпадает с точкой эквивалентности *a* (отклонение составляет ≈1,7 pH). Положение точки *a* указывает на благоприятные условия для устойчивого регулирования процесса осаждения.

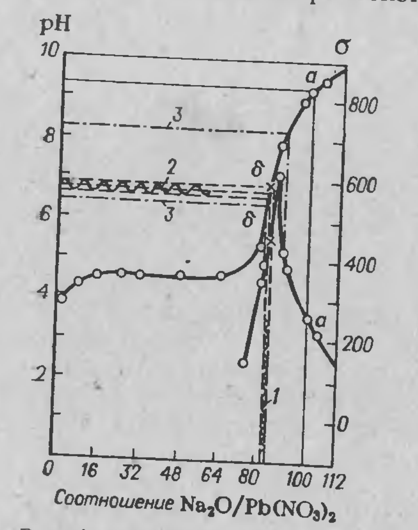


Рис. 12.6. Выбор оптимальных условий автоматического регулирования pH процесса химического осаждения в системе $Pb(NO_3)_2$—$Na_2O \cdot nSiO_2$—H_2O:

1 — ожидаемая кривая изменений в нагрузке системы (84,0—84.8% от стехиометрического мольного соотношения реагентов); *2* — ожидаемая кривая регулирования значений pH процесса (6,6—6,8 pH); *3* — интервал значений pH (6,2—8,2), где возможно автоматическое регулирование точки; *a* — точка эквивалентности системы $Pb(NO_3)_2$—$Na_2O \cdot nSiO_2$—H_2O; *б* — точка регулирования системы.

В целом анализ экспериментальных данных указывает на то, что автоматическое регулирование процесса осаждения при pH = 6,7 ± 0,1 и соблюдение фиксированных значений других параметров обеспечивает получение осадка силиката свинца с заданными свойствами и составом.

Схема непрерывного процесса осаждения силиката свинца с автоматическим регулированием параметров приведена на рис. 12.7. Растворы нитрата свинца и жидкого стекла из циркуляционных сборников *10* непрерывно подаются центробежными насосами в напорные бачки постоянного уровня *2, 3*. Избыток подаваемых растворов возвращается по переливным трубам в циркуляционные сборники. Жидкое стекло с постоянной объемной скоростью непрерывно проходит через регулирующий клапан *5* в среднюю часть реактора *1*. Перед подачей в реактор оно разбавляется в конусном смесителе водой, поступающей из напорного бачка *4*.

Раствор нитрата свинца непрерывно подается через регулирующий клапан *7* с заданным расходом в нижнюю часть реактора *1*; при этом постоянное значение pH реакционной среды поддерживается с помощью клапана *6*, управляемого регулирующим pH-метром.

Суспензия силиката свинца непрерывно вытекает из реактора на первый барабанный вакуум-фильтр *13*. Получаемая первичная

паста поступает в первый репульпатор *12*, где смешивается с водой в соотношении Т/Ж = 1/10 и подогретая до 90 °С подается для отделения первой промывной воды на второй барабанный вакуум-фильтр *13*. Осадок вторично репульпируют и подают в свободный промыватель *14*, где его отмывают от примеси водорастворимого нитрат-иона при 92—95 °С и в третий раз отфильтровывают промытую воду на третьем барабанном вакуум-фильтре *13*. Отмытый осадок сушат в гребковой вакуум-сушилке *16*.

Рис. 12.7. Схема непрерывного процесса химического осаждения силиката свинца с автоматическим регулированием параметров:

1 — реактор непрерывного действия; *2—4* — напорные бачки постоянного уровня растворов; *5* — клапан постоянного расхода раствора жидкого стекла; *6, 7* — клапаны расхода раствора нитрата свинца; *8* — паровой регулирующий клапан; *9* — фильтр-пресс; *10* — емкости для циркулирующих растворов нитрата свинца и жидкого стекла; *11* — паровой регулирующий клапан; *12* — репульпаторы; *13* — вакуум-фильтры; *14* — промыватель пасты силиката свинца; *15* — центробежные насосы; *16* — паровая вакуум-сушилка типа «Венулет»; *17* — приемный бункер.

В процессе химического осаждения и промывки пасты силиката свинца автоматически регулируют:

1. Значение pH реакционной среды.
2. Температуру исходных растворов (силиката натрия, нитрата свинца), пульпы в реакторе и репульпаторах.
3. Производительность реактора (подачей раствора силиката натрия под постоянным напором через пневматический клапан постоянного расхода).
4. Расход нитрата свинца (по значению pH пульпы).
5. Пересыщение раствора и величину «затравки» осадком — выбранным средним временем пребывания частиц осадка в реакторе и плотностями реагирующих растворов.

Показатели промышленного процесса химического осаждения силиката свинца приведены ниже:

Температура реакционной среды, °С	93±1
pH реакционной среды при 92 °С	6,7±0,1

Среднее время пребывания частиц осадка в реакторе, мин	30
Производительность 1 $м^3$ объема реактора, кг сухого осадка/ч	255

Показатели процесса промывки пасты силиката свинца:

Температура, °С	92—95
Соотношение Т/Ж репульпированной пасты	1/10
Число промывок водой одной загрузки	4—4,5
Содержание нитрат-ионов в водной вытяжке промытой пасты, не более, %	0,008

Автоматическое регулирование основных параметров процесса осаждения в оптимальном режиме обеспечивает получение плотного, легко фильтрующегося и легко отмывающегося от водорастворимых примесей осадка.

Перевод периодического процесса химического осаждения на непрерывный заменой реактора периодического действия на непрерывный с автоматическим регулированием параметров процесса позволил без существенных капитальных затрат увеличить мощность производства в 2 раза. Получаемый осадок силиката свинца обладает заданными физико-химическими свойствами и составом. Свойства осадка резко улучшились по сравнению с осадком, получаемым в периодическом процессе осаждения. Повышение коэффициента фильтрации осадка в 80 раз обеспечило резкое повышение производительности вращающихся барабанных вакуум-фильтров (табл. 12.3). Уменьшение удельного объема конечного отстоя осадка и снижение адсорбции примесей привело к снижению расхода воды, пара и времени, затрачиваемого на промывку осадка, в 3—4 раза, а продолжительность процесса сушки и расход греющего пара сократились в 2 раза.

Таблица 12.3

Технологические показатели периодического и непрерывного процессов химического осаждения силиката свинца

Технологические показатели	Процесс осаждения	
	периодический	непрерывный
Производительность 1 $м^3$ объема реактора, условные единицы	1,0	13,3
Коэффициент фильтрации осадка $K_ф \cdot 10^7$, м/с	1,0	82,0
Конечный объем отстоя осадка, $см^3$/г сухого осадка	3,0	1,6
Число промывок равных количеств силиката свинца	14,0	4,6

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ АРСЕНИТА КАЛЬЦИЯ

Арсенит кальция предназначается для нужд сельского и лесного хозяйства в качестве ядохимиката в борьбе с саранчой и вредителями лесов.

Его получают химическим взаимодействием в системе As_2O_3 — $Ca(OH)_2$ — H_2O [141]. В осадок выпадает соль метаарсенита кальция $Ca(AsO_2)_2$ с примесью соли ортоарсенита кальция $Ca_3(AsO_3)_2$. По составу осадок должен содержать, %:

As_2O_3 общий, не менее	62,8
As_2O_3 свободный, не более	0,5
Влага, не более	1,0
Остаток на сите с сеткой № 0071, не более	3,0

Значительный практический интерес представляет вариант технологического процесса осаждения арсенита кальция, называемый «полусухим» способом осаждения. Химическое взаимодействие между исходными веществами проводят по этому способу не в растворе, а в пастообразном состоянии, при наличии в пасте лишь 25—30% воды. В этих жестких условиях, при нагревании до 80—90 °С, химическое взаимодействие проходит с достаточной полнотой, практически равной полноте осаждения из растворов. Этим полностью исключается образование производственных сточных вод, содержащих ядовитые соединения мышьяка.

Принцип «полусухого» проведения химического осаждения может быть эффективно использован при получении ряда химических соединений, дающих в условиях обычного осаждения из растворов сточные воды, содержащие химически или биологически вредные вещества. В настоящее время некоторые производства, например «парижской зелени», переведены на химическое осаждение «полусухим» способом.

Получение арсенита кальция из растворов. Исходными сырьевыми веществами являются белый мышьяк или мышьяковистый кристаллический ангидрид As_2O_3 и негашеная известь CaO.

В производстве используют белый мышьяк двух сортов: 1-й сорт содержит не менее 95% As_2O_3; 2-й сорт — не менее 90% As_2O_3 и до 10% H_2O. Белый мышьяк ядовит, поэтому его использование в производстве требует принимать особые меры предосторожности при обращении с ним на всех стадиях технологического процесса.

Негашеная, или обожженная, известь служит для приготовления известкового молока, используемого в процессе в качестве осадителя:

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 \quad (12.1)$$

О качестве негашеной извести судят по ее активности, т. е. способности быстро взаимодействовать с белым мышьяком в реакции образования арсенита кальция. Активность резко снижена у извести, обожженной при высокой температуре. Она снижается и у недообожженной извести из-за присутствия в ней остаточного карбоната кальция. Для получения осадка арсенита кальция применяют негашеную известь, имеющую активность не менее 92%.

Принципиальная схема основных стадий производства арсенита кальция из растворов дана на рис. 12.8.

Основные реакции взаимодействий описываются уравнениями: образования метаарсенита кальция

$$As_2O_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca(AsO_2)_2 + H_2O \qquad (12.2)$$

образования примеси ортоарсенита кальция из-за избыточного количества извести в реакционной смеси

$$As_2O_3 + 3Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca_3(AsO_2)_2 + 3H_2O \qquad (12.3)$$

Процесс химического осаждения ведут периодически, добавляя постепенно в течение 20 мин белый мышьяк к суспензии известкового молока, находящейся в реакторе. Ее берут с 25% избытком против стехиометрического количества. Процесс осаждения по типу взаимодействия представляет собой один из немногих случаев взаимодействия твердое тело — раствор. Создаваемое невысокое пересыщение раствора за счет медленного растворения белого мышьяка приводит к получению осадка с удовлетворительными физико-химическими свойствами, что позволяет использовать для процесса фильтрации маточного раствора типовые барабанные вакуум-фильтры. Температуру процесса поддерживают не ниже 90 °С. По окончании подачи в реактор белого мышьяка берут пробу раствора из реактора на анализ. Если в растворе пробы содержится более 5 г/л свободного As_2O_3, то добавляют в реактор известковое молоко и продолжают операцию осаждения.



Рис. 12.8. Схема основных производственных стадий получения арсенита кальция из растворов.

На рис. 12.9 представлена аппаратурная схема периодического процесса получения арсенита кальция из растворов.

Получение арсенита кальция «полусухим» методом. Исходными сырьевыми веществами являются: белый мышьяк (As_2O_3) и известь-пушонка $Ca(OH)_2$. Требования по качеству исходного сырья остаются те же, что и для «мокрого» метода.

Схемы основных технологических стадий и необходимой аппаратуры для получения арсенита кальция представлены на рис. 12.10 и 12.11.

Белый мышьяк и известь-пушонку одновременно загружают в течение 10—15 мин в гребковую вакуум-сушилку типа «Венулет», выполняющую последовательно роли реактора и сушилки. Загрузку сырья ведут при работающей мешалке. По окончании смешивания сухих материалов в реактор подают воду до образования пасты с содержанием 25—30% H_2O и продолжают перемешивание пасты в течение 60 мин. В этот период подачу пара в сушилку не ведут. В противном случае вода из пасты испарится и реакция взаимодействия не дойдет до конца. Для определения полноты реакции и правильности соотношения в продукте $As_2O_3/CaO = 0{,}6$ отбирают пробу для анализа. При необходимости состав пасты корректируют, добавляя белый мышьяк или известь-пушонку. Сушку

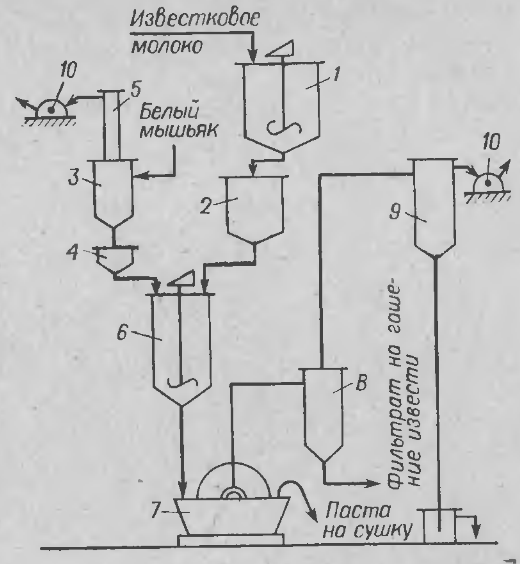


Рис. 12.9. Аппаратурная схема производства арсенита кальция химическим осаждением из растворов:
1 — сборник известкового молока; 2 — расходный мерник известкового молока; 3 — приемный расходный бункер белого мышьяка; 4 — весовой расходный бункер белого мышьяка; 5 — рукавный фильтр для улавливания пылевых частиц белого мышьяка; 6 — реактор-осадитель арсенита кальция; 7 — барабанный вакуум-фильтр; 8 — вакуум-сборник маточных растворов; 9 — барометрический конденсатор; 10 — вакуум-насосы.

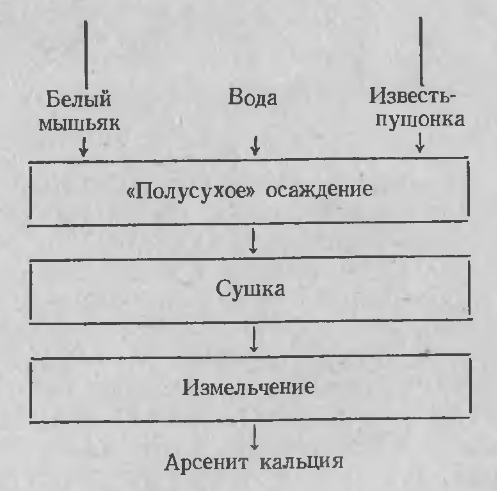


Рис. 12.10. Схема основных производственных стадий получения арсенита кальция «полусухим» методом.

пасты производят в том же аппарате под вакуумом ($5\cdot10^4$ Па) с подачей пара в рубашку сушилки. Готовый продукт содержит не более 1,5% влаги.

На одном из заводов, производящих арсенит кальция «полусухим» методом, используют другую весьма простую аппаратурную схему. В качестве смесителя-реактора используют типовую глиномялку, а сушку пасты производят в барабанной сушилке, обогреваемой топочными газами. Для проведения реакции в «полусухом» состоянии в глиномялку загружают белый мышьяк и известь-пушонку в указанном выше соотношении компонентов. Перемешивают сухую массу в течение 10—15 мин и после подачи в аппарат горячей воды (90—95 °C) для получения пасты (с содержанием 25—30% воды) продолжают перемешивание в течение 2—3 ч до конца реакции. Отбор пробы пасты и корректировку состава ведут, как было описано выше.

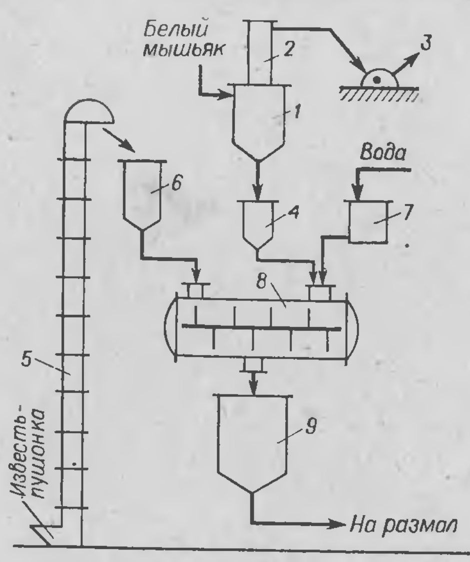


Рис. 12.11. Аппаратурная схема производства арсенита кальция «полусухим» методом:
1 — приемный расходный бункер белого мышьяка; *2* — рукавный фильтр для улавливания пылевых частиц белого мышьяка; *3* — вакуум-насос; *4* — весовой расходный бункер белого мышьяка; *5* — элеватор для подачи извести-пушонки; *6* — дозатор извести-пушонки; *7* — мерник для воды; *8* — гребковая паровая вакуум-сушилка; *9* — приемный бункер арсенита кальция.

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ОСНОВНОГО КАРБОНАТА НИКЕЛЯ

Основной карбонат никеля производят в крупных масштабах на никелевых комбинатах, ведущих гидрометаллургический передел никель-кобальтовых руд. Его получают на промежуточной стадии технологического процесса — на стадии так называемого карбонатного передела, химическим осаждением из «грязных» растворов сульфата никеля. Осаждение основного карбоната никеля ведут обменным взаимодействием растворов сульфата никеля и соды. Следовательно, химическое взаимодействие протекает в системе $NiSO_4 — Na_2CO_3 — H_2O$ аналогично взаимодействию в системе $Ni(NO_3)_2 — Na_2CO_3 — H_2O$, описанной в гл. 4.

Раньше для выделения основного карбоната никеля применяли периодический процесс осаждения с ручным регулированием параметров процесса. Его вели на одном из никелевых комбинатов в четырех реакторах-пачуках * периодического действия вместимостью по 36 м³ каждый. Отделение маточного раствора от осадка проводили в три стадии на вращающихся вакуум-фильтрах непрерывного действия с поверхностью фильтрации 50 м² каждый. Физико-химические свойства получаемого осадка были неудовлетворительными, что отрицательно сказывалось на работе фильтров, а также снижало производительность вакуум-выпарных аппаратов из-за невысокого содержания Ni^{2+} в растворе.

Недостатки в производстве основного карбоната никеля были устранены при переходе на непрерывный процесс осаждения с автоматическим регулированием параметров [139]. Комплексная автоматизация процесса проведена в работе [140].

В основу разработки непрерывного процесса были положены результаты физико-химического исследования системы $NiSO_4 — Na_2CO_3 — H_2O$ и изучения технологических условий процесса химического осаждения на лабораторной установке непрерывного действия.

Химизм взаимодействия, ведущий к образованию основного карбоната никеля в системе $NiSO_4 — Na_2CO_3 — H_2O$ аналогичен химизму в системе $Ni(NO_3)_2 — Na_2CO_3 — H_2O$, поэтому необходимо рассматривать протекание взаимодействия в системе $NiSO_4 — Na_2CO_3 — NaOH — NaHCO_3 — H_2O$.

Процесс химического осаждения включает образование первичного осадка, а также хемостарение осадка. По химическому составу осадок представляет собой основную соль определенного состава $NiCO_3\cdot2Ni(OH)_2$, которая как соль типа Фейткнехта принадлежит к системе осадок — раствор типа Б (см. гл. 4 и 5).

Согласно правилу получения осадков в системах типа Б заданного химического состава, их рекомендуют получать непрерывным или полунепрерывным процессом осаждения с регулируемым соотношением реагентов.

В табл. 12.4 и на рис. 12.12 представлены основные результаты физико-химического исследования системы $NiSO_4 — Na_2CO_3 — NaHCO_3 — NaOH — H_2O$ и технологических условий получения осадка основного карбоната никеля.

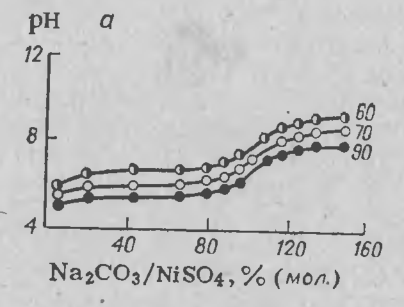
Из приведенных данных видно, что с повышением температуры реакционной среды, концентрации раствора сульфата никеля и времени пребывания частиц осадка в реакторе свойства осадка улучшаются: увеличивается фильтрующая способность осадка, уменьшается его влажность, снижается объем конечного отстоя.

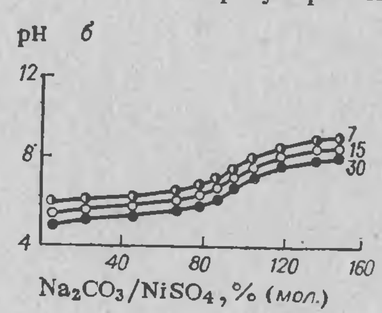
Главным по эффективности воздействия на физико-химические свойства осадка является параметр pH. С повышением pH реакционной среды до 6,6 возрастает фильтрующая способность осадка и его плотность, снижается адсорбция примесей, что облегчает

* Пачук — пустотелый стальной цилиндр с конусным днищем, снабженный паровыми барботерами для нагревания пульпы. Перемешивание пульпы ведут с помощью сжатого воздуха.

и ускоряет отмывку осадка от примесей. Однако при дальнейшем повышении pH реакционной среды свойства осадка резко ухудшаются.

Ход семейства кривых потенциометрического титрования (см. рис. 12.12) показывает, что при одном и том же мольном соотношении реагентов, достигнутом добавлением раствора соды, значение pH системы различно и изменяется в зависимости от продолжительности осаждения. Анализ кривых взаимодействия показывает, что процесс осаждения можно автоматически регулировать





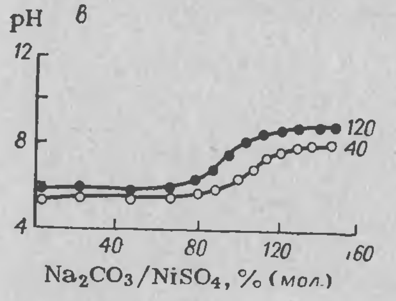


Рис. 12.12. Зависимость pH среды в системе $NiSO_4$—Na_2CO_3—H_2O от параметров процесса осаждения:

а — изменения температуры реакционной среды, °С; *б* — изменения концентрации раствора сульфата никеля, г/л; *в* — изменения продолжительности осаждения, мин.

по значению pH при соблюдении следующих фиксированных значений параметров осаждения:

Температура, °С	85±1,5
Среднее время пребывания частиц осадка в реакторе, мин	40
Концентрация реагирующих растворов, г/л	
сульфата никеля	20—40
соды	200
Оптимальное значение параметра pH	6,8±0,1

Схема непрерывного процесса осаждения основного карбоната никеля с комплексным автоматическим регулированием параметров представлена на рис. 12.13.

Исходные растворы, поступающие для химического взаимодействия: «грязный» раствор сульфата никеля и раствор карбоната натрия (соды). Непрерывный процесс осаждения основного карбоната никеля ведут одновременным, но раздельным сливанием растворов в перемешиваемую суспензию, находящуюся в реак-

Таблица 12.4

Зависимость физико-химических свойств основного карбоната никеля от параметров процесса осаждения

Параметры осаждения	Содержание в осадке, %		Коэффициент фильтрации $K_ф \cdot 10^8$, м/с	Влажность осадка, %	Конечный объем отстоя, см³/г сухого осадка
	Ni^{2+}	SO_4^{2-}			
Температура реакционной среды, °С					
20	49,11	5,61	10	72	22
60	50,24	3,24	45	62	15
70	49,39	4,27	60	57	9
90	49,38	4,83	70	50	5
Концентрация раствора, г/л					
20	50,71	3,21	65	56	25
30	48,34	4,38	76	54	22
70	51,50	3,50	80	50	12
120	47,35	1,98	92	45	8
Время пребывания частиц в реакторе, мин					
10	45,27	5,56	3	80	160
20	47,76	4,06	20	65	80
40	51,27	4,96	42	51	35
80	49,34	4,14	110	49	35
120	46,44	4,69	150	43	25
pH реакционной среды					
6,0	48,34	4,02	76	51	50
6,1	48,80	5,24	65	61	70
6,2	46,82	3,91	65	83	40
6,3	48,14	2,14	86	32	40
6,4	50,00	3,13	119	42	35
6,6	51,50	3,50	121	50	34
7,1	50,79	4,60	100	60	52
8,0	50,81	4,80	48	75	90

торе-пачуке. Растворы поступают в пачук на разных уровнях для снижения общего и локального пересыщения раствора: раствор карбоната натрия — на уровне ²/₃ высоты суспензии в пачуке, а раствор сульфата никеля — в нижнюю часть аппарата.

Раствор сульфата никеля подают в соответствии с заданной производительностью завода, а подача содового раствора автоматически регулируется для поддержания постоянства pH (с точностью ±0,1 pH) в реакционной среде. Пульпа, образующаяся при химическом взаимодействии в пачуке, пневматически перемешивается и часть ее непрерывно удаляется самотеком по переливному желобу из реактора на последующие операции технологического процесса (отделение маточного раствора и промывку осадка).

Промывка осадка идет в три стадии. Пульпа из пачука поступает в промежуточную емкость, откуда подается центробежным

насосом в корыто первого дискового вакуум-фильтра. Осадок счищается с фильтра и сбрасывается в репульпатор, где смешивается с водой, в результате получается суспензия с Т/Ж = 1/10. Подогретая до 90 °С суспензия непрерывно подается центробежным насосом в корыто второго дискового вакуум-фильтра. Осадок,

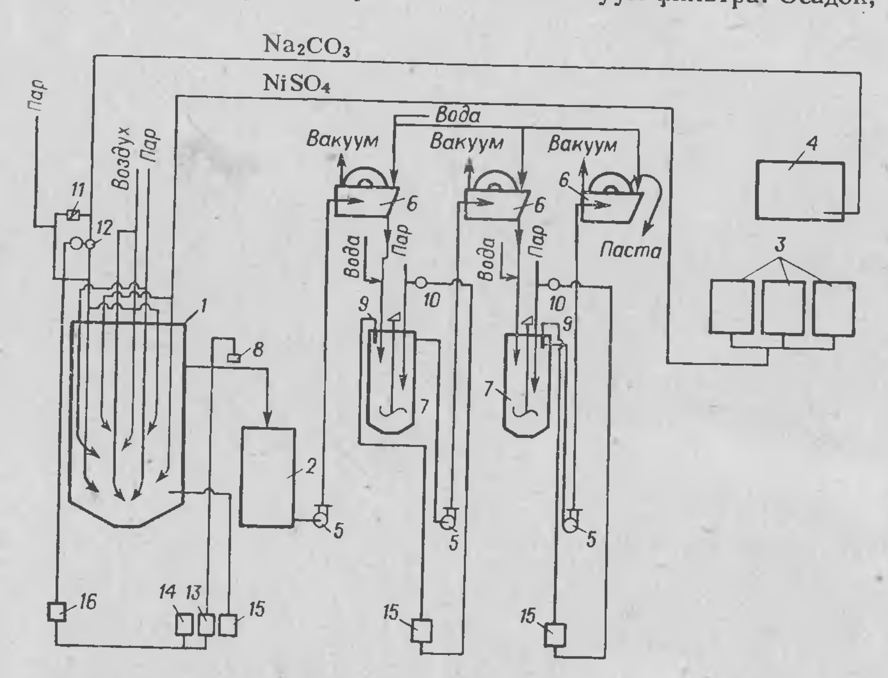


Рис. 12.13. Схема непрерывного процесса химического осаждения основного карбоната никеля с автоматическим регулированием параметров:

1 — реактор-осадитель (пачук); *2* — промежуточная емкость; *3* — расходный бак раствора сульфата никеля; *4* — расходный бак раствора соды; *5* — циркуляционный насос; *6* — барабанный вакуум-фильтр; *7* — репульпатор непрерывного действия; *8* — датчик рН-метра; *9* — термометр сопротивления; *10* — регулирующая задвижка с электроприводом; *11* — исполнительный механизм регулятора; *12* — заслонка регулирования; *13* — рН-метр; *14* — регулятор РУЧ-16А; *15* —электронные мосты автоматические регулирующие; *16* — аппаратура управления.

как и после первой фильтрации, поступает на репульпацию и фильтрацию на третьем дисковом вакуум-фильтре.

Окончательно промытый и отжатый на третьем вакуум-фильтре осадок поступает на растворение в серной кислоте для получения «чистых» растворов сульфата никеля.

Регулирование параметров технологического процесса химического осаждения — рН среды, температуры в реакционном пространстве — автоматизировано [140].

На рис. 12.14 представлены экспериментальные усредненные кривые разгона при нанесении различных возмущений объекта регулирования.

Обработкой кривой разгона получено уравнение объекта

$$\frac{d^2 \Delta pH}{dt^2} + 1{,}732 \frac{d \Delta pH}{dt} + 0{,}744 \Delta pH = 0{,}1175 \Delta Q (t - \tau) \qquad (12.4)$$

где ΔQ — возмущение, внесенное изменением расхода соды; $\Delta Q (t - \tau)$ — возмущение с учетом чистого запаздывания, $\tau = 48$ с.

Время чистого запаздывания сильно зависит от перемешивания пульпы: при интенсивном перемешивании $\tau = 8$ с. По результатам, полученным при моделировании, были откорректированы настройки, а также точка регулирования рН при оптимальных условиях процесса осаждения основного карбоната никеля. Точность регулирования параметра рН—±0,1, температуры — ±1,5 °С.

Рис. 12.14. Экспериментальные усредненные кривые разгона при внесении возмущений изменением расхода соды, ΔQ, м³/ч:

1 — 6,7; *2* — 4,7; *3* — 3,6; *4* — 2,0; *5* — 2,0.

В табл. 12.5 приведены сравнительные заводские показатели непрерывного и периодического процессов осаждения основного карбоната никеля.

Представленные данные свидетельствуют о высокой эффективности перевода периодического процесса осаждения с ручным регулированием параметров на непрерывный с автоматическим регулированием. Это позволяет увеличить мощность производства на той же производственной площади, улучшить свойства осадка и интенсифицировать процесс его отмывки от маточного раствора и примесей.

Осадок основного карбоната никеля, получаемый непрерывным способом, обладает заданными постоянными физико-химическими свойствами и составом. Он имеет лучшие технологические свойства, чем осадок, получаемый периодическим процессом (табл. 12.5). Чистые сульфатные растворы, получаемые при растворении осадка основного карбоната никеля в серной кислоте, в случае непрерывного процесса осаждения имеют более высокое содержание Ni^{2+} в растворе, что уменьшает количество воды, подлежащей упариванию.

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Получение гидроксида алюминия химическим осаждением из растворов является одним из важнейших технологических процессов на глиноземных заводах. Они выпускают оксид алюминия

Таблица 12.5

Технологические показатели различных способов осаждения основного карбоната никеля

Показатели процесса	Способ осаждения	
	непрерывный	периодический
Требуемый реакционный объем пачуков, $м^3$	12	120
Режим осаждения		
температура в пачуке, °C	85±1,5	70—85
pH реакционной среды	6,8±0,1	3,0—7,0
избыточное содержание соды в суспензии, г/л	2,0—2,2	1,0—3,0
Свойства осадка		
коэффициент фильтрации $K_ф \cdot 10^8$, м/с	100	10—30
конечный объем отстоя осадка, $см^3$/г сухого осадка	32	90—120
содержание Ni^{2+} в осадке, %	46	36
Состав чистых сульфатных растворов		
содержание Ni^{2+}, г/л	143	136
мольное соотношение Ni^{2+}/Cl^-	55	28
Состав промытого осадка основного карбоната никеля, %:		
Ni^{2+}	46,2—49,4	35,9—37,5
Ca^{2+}	0,18	0,30
Mg^{2+}	0,02	0,04
Cl^-	0,12	0,77
SO_4^{2-}	3,5	9,07

Таблица 12.6

Сравнительные данные процессов карбонизации

Параметры процесса	Способ осаждения	
	периодический	непрерывный
Давление газа на входе в карбонизатор, Па	$6{,}9 \cdot 10^4$	$3{,}8 \cdot 10^3$
Продолжительность, мин		
загрузки карбонизатора	72	—
нейтрализации первых 30 г/л Na_2O	150—180	2
карбонизации	522	308
разгрузки карбонизатора	50	—
пребывания раствора в карбонизаторе	644	308

в качестве промежуточного продукта, из которого процессом электролиза производят металлический алюминий.

Гидроксид алюминия получают в производственных масштабах переработкой глиноземсодержащего сырья, в основном бокситов и нефелинов, а также каолинов, глин, золы и других алюмосиликатов.

Применяют два основных способа получения гидроксида алюминия: 1) спекание, 2) гидрощелочной способ (способ Байера). По первому способу гидроксид осаждают карбонизацией алюминатных растворов, по второму — выделяют из алюминатных растворов путем их гидролиза (выкрутки). Оба способа являются многостадийными. Они включают как основные технологические стадии производства, так и вспомогательные операции, предусматривающие многократный возврат в оборотный цикл маточных растворов и утилизацию отходов (на цемент, соду, поташ). Подробности исследования состава и строения алюминатных растворов и технологии выделения из них гидроксида алюминия приведены в работах [115, 117—119, 142—148].

Физико-химическая характеристика алюминатных растворов. Исходным раствором на стадии химического осаждения гидроксида алюминия является алюминатный раствор. Он образуется в системе Na_2O — Al_2O_3 — H_2O на стадии выщелачивания спека (в методе спекания) или руды (в методе Байера). До поступления на химическое осаждение он проходит очистку от примесей. После химического осаждения гидроксида алюминия он идет на последующие стадии производства, а затем в оборотный производственный цикл.

На разных стадиях производства алюминатный раствор должен обладать разной стойкостью к изменению своего состава и строения. На стадиях, предшествующих химическому осаждению гидроксида алюминия, раствор должен обладать максимальной устойчивостью, а в процессе осаждения — минимальной. Концентрация раствора, каустический модуль, содержание примесей и температура раствора определяют стойкость раствора.

Концентрация производственных алюминатных растворов по содержанию в них Na_2O и Al_2O_3 может изменяться в довольно широких пределах. Достаточно высокая стойкость наблюдается как у разбавленных, так и у концентрированных растворов. Стойкость резко снижена у растворов средних концентраций, содержащих Na_2O от 30 до 150 г/л.

В основе указанных изменений стойкости алюминатных растворов лежат изменения в их строении и составе. В гл. 6 указывалось на наличие у алюминатных растворов свойств, присущих как коллоидным, так и ионным растворам. Наибольшим признанием пользуется ионная теория, рассматривающая эти растворы как системы с комплексными соединениями алюминия.

Строение комплексных ионов алюминия также окончательно не установлено. Наиболее достоверными в настоящее время считаются данные о существовании однозарядных комплексных ионов алюминия, отвечающих формулам: AlO_2^-, $Al(OH)_4^-$, $AlO(OH)_2^-$ и $Al(OH)_2 \cdot 2H_2O^-$. Эти ионы могут существовать в растворе одновременно и переходить один в другой в равновесных отношениях. Ионы AlO_2^- из $Al(OH)_4^-$ образуются по уравнению

$$Al(OH)_4^- \rightleftarrows AlO_2^- + 2H_2O \quad (12.5)$$

а ионы $AlO(OH)_2^-$ из $Al(OH)_4^-$ по уравнению:

$$Al(OH)_4^- \rightleftarrows AlO(OH)_2^- + H_2O \quad (12.6)$$

Известно [147], что в алюминатных растворах ион $Al(OH)_4^-$ отсутствует в заметных количествах и в зависимости от pH среды изменяется строение комплексных ионов. В интервале pH = 10 ÷ ÷ 12,8 существует ассоциат $(OH)_2[Al(OH)_4]_n^{n-2}$, а при pH > > 12,9 — однозарядный ион AlO_2^-. Мальцев, Малинин и Машовец [148], исследуя методом ЯМР алюминатные растворы, подтвердили наличие сложных равновесий между комплексными однозарядными ионами, описываемых последовательно рядом уравнений:

$$Na^+ + Al(OH)_4^- \rightleftarrows Na^+[Al(OH)_4]^- \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows Na^+\left[\begin{array}{c} OH \\ | \\ O{-}Al \\ | \\ OH \end{array}\right]^- + H_2O \rightleftarrows Na^+ + AlO_2^- + 2H_2O \quad (12.7)$$

С увеличением концентрации Na_2O в алюминатном растворе протекает процесс дальнейшей полимеризации без изменения зарядов.

Ни и Романов [146] дают следующую схему полимеризации: образование димеров

$$Al(OH)_4^- + Al(OH)_4^- \rightleftarrows Al_2(OH)_7^- + OH^- \quad (12.8)$$

и тримеров

$$Al(OH)_4^- + Al(OH)_4^- + Al(OH)_4^- \rightleftarrows Al_3(OH)_{10}^- + 2OH^- \quad (12.9)$$

Процесс полимеризации протекает при объединении однозарядных ионов алюминия с помощью мостиков —Al—O—Al—, как это видно на примере развернутой формулы тримера

$$\left[\begin{array}{c} \;\;\;OH\;\;\;H\;\;OH\;\;H\;\;OH \\ \;\;\;\;|\;\;\;\;\;\;|\;\;\;\;\;|\;\;\;\;\;\;|\;\;\;\;\;| \\ HO{-}Al{-}O{-}Al{-}O{-}Al{-}OH \\ \;\;\;|\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;|\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;| \\ \;\;\;OH\;\;\;\;\;\;\;OH\;\;\;\;\;\;\;OH \end{array}\right]^- \quad (12.10)$$

или в общем виде по уравнению

$$n\,Al(OH)_4^- \rightleftarrows Al_n(OH)_{3n+1}^- + (n-1)\,OH^- \quad (12.11)$$

Другим фактором, влияющим на стойкость алюминатного раствора, является его каустический модуль $\alpha_к$. Приближенно он оценивается отношением

$$\alpha_к = 1{,}645\,\frac{\%\,Na_2O}{\%\,Al_2O_3} \quad (12.12)$$

где 1,645 — отношение молекулярной массы Al_2O_3 к молекулярной массе Na_2O.

С повышением каустического модуля уменьшается пересыщение раствора Al_2O_3 и увеличивается его стойкость. По способу

Байера, разложение алюминатных растворов протекает в интервале изменения каустического модуля примерно с 1,5 до 3,8. В этих условиях выпадает в осадок около 55% гидроксида алюминия от общего содержания в растворе, из-за резкого возрастания устойчивости алюминатного раствора при $\alpha_к$ = 3,5—3,8.

Для количественной оценки степени пересыщения раствора можно пользоваться показателем его стойкости, который выражается через отношение концентрации Al_2O_3 в равновесном алюминатном растворе к концентрации Al_2O_3 в данном растворе, при одинаковом содержании Na_2O в обоих растворах. У пересыщенных растворов показатель стойкости меньше единицы и с ростом пересыщения раствора снижается еще больше.

Изменения каустического модуля в указанном выше диапазоне вызывают структурные изменения алюминатного раствора, включая увеличение или снижение скорости полимеризации комплексных ионов алюминия. Скорость полимеризации увеличивается при понижении каустического модуля, например, с 4 до 2, и наоборот, увеличение каустического модуля затрудняет процессы полимеризации комплексных ионов алюминия.

Температурный фактор вносит существенные коррективы в зависимость стойкости алюминатных растворов от концентрации и каустического модуля. С повышением температуры, как правило, стойкость алюминатных растворов возрастает, а с понижением уменьшается. Это влияние температурного фактора широко используют в практике гидролиза алюминатного раствора по способу Байера. Растворы перед осаждением гидроксида алюминия предварительно охлаждают до 70 °С и продолжают охлаждение по определенному режиму в процессе осаждения, чтобы уменьшить повышение стойкости раствора из-за увеличения каустического модуля. Ни и Романов [146] объясняют увеличение стойкости алюминатного раствора при повышенных температурах с позиции структурных изменений тем, что в этих условиях в растворе находятся мономерные комплексные ионы алюминия и процесс полимеризации сильно затруднен.

На стойкость алюминатных растворов влияет наличие в них примесей SiO_2, Fe_2O_3, V_2O_5, P_2O_5 и др. При извлечении оксида алюминия из алюмосодержащих руд в алюминатные растворы переходит значительное количество примесей. Их присутствие сказывается на стойкости алюминатных растворов. На стадиях очистки растворов от примесей подавляющая часть их удаляется. Однако и в очищенных растворах остаются примеси в виде солей [$AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, AlF_3, NaF, Na_2CO_3 и др.], снижающих стойкость растворов. Вопрос о влиянии примесей, находящихся в алюминатных растворах на их стойкость до настоящего времени изучен недостаточно.

Осаждение гидроксида алюминия методом карбонизации алюминатных растворов. Первым по времени разработки и внедрения способом извлечения оксида алюминия из бокситов был способ

Шателье, разработанный в 1858 г. По этому способу боксит спекают с содой, спек выщелачивают и из полученного алюминатного раствора осаждают гидроксид алюминия методом карбонизации раствора углекислым газом. Последующие этапы развития способа спекания относятся, в основном, к изучению и разработке рациональных составов шихты путем замены соды известняком и методов очистки алюминатных растворов от примесей SiO_2 и Fe_2O_3. Были разработаны и внедрены методы комплексного использования алюмосодержащих руд (типа нефелинов) с выпуском, наряду с глиноземом, цемента, соды, поташа. Известны два способа спекания шихты: сухой и мокрый. В настоящее время преимущественное развитие получил второй способ спекания.



Рис. 12.15. Технологическая схема карбонизации алюминатного раствора по способу спекания мокрой шихты.

На рис. 12.15 представлена неполная технологическая схема карбонизации алюминатного раствора по способу спекания мокрой шихты. Чистый алюминатный раствор поступает на карбонизацию углекислым газом. Полученный осадок гидроксида алюминия отделяют от маточного раствора, промывают водой и подают на обжиг для дегидратации и получения глинозема. Маточный раствор направляют на выпаривание, а промывную воду на выщелачивание спека.

Процесс осаждения карбонизацией алюминатного раствора можно проводить как периодическим, так и непрерывным методами, однако преимущество отдают первому методу (см. табл. 12.6).

Процесс химического осаждения гидроксида алюминия протекает, согласно Жевноватому (1955 г.) в результате двух параллельных химических взаимодействий.

1. Прямого взаимодействия углекислого газа и алюмината натрия

$$2NaAlO_2 + CO_2 + 3H_2O \longrightarrow 2Al(OH)_3 + Na_2CO_3 \qquad (12.13)$$

2. Гидролитического разложения алюминатного раствора из-за уменьшения его стойкости вследствие протекания реакций

а) гидролиза алюмината натрия

$$2NaAlO_2 + 4H_2O \rightleftarrows Al_2O_3 \cdot 3H_2O + 2NaOH \qquad (12.14)$$

б) нейтрализации щелочи углекислым газом (рис. 12.16)

$$2NaOH + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O \qquad (12.15)$$

При периодическом процессе осаждения соотношение скоростей реакций прямого взаимодействия и гидролитического рас-

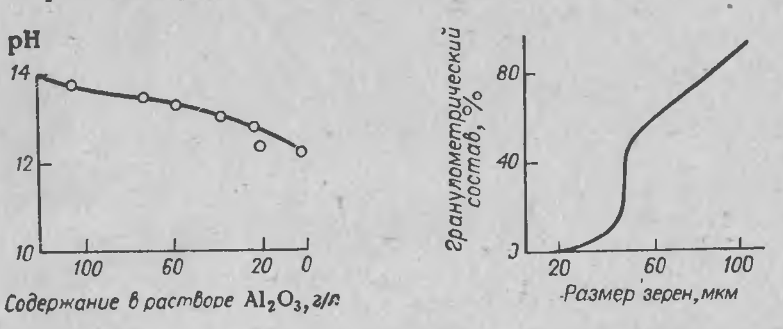


Рис. 12.16. Изменение pH среды при карбонизации алюминатного раствора.

Рис. 12.17. Гранулометрический состав зерен Al_2O_3 карбонизации алюминатных растворов.

щепления меняется от начала к концу процесса. При применении периодического процесса осадок в начальный период пропускания CO_2 через раствор не выделяется. Взаимодействие (карбонизация) протекает в начальный период в условиях громадного избытка OH^--ионов в растворе. Образующийся в местах ввода газа (CO_2) в раствор осадок $Al(OH)_3$ с несовершенной структурой и громадной поверхностью весьма активно взаимодействует с OH^--ионами и снова переходит в раствор:

$$Al(OH)_{3тв} + NaOH \longrightarrow NaAlO_2 + 2H_2O \qquad (12.16)$$

Постепенное снижение избытка OH^--ионов в растворе приводит к протеканию процесса полимеризации комплексных ионов алюминия и образованию кристаллического осадка.

На практике получают кристаллический осадок гидраргилита $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ с размером зерен 60—80 мкм. Важными факторами процесса осаждения, обеспечивающими требуемую зернистость осадка, являются температура и затравка осадком. (Если вести процесс карбонизации алюминатного раствора на холоду, в осадок выпадает алюмогель). Для получения в осадке гидраргилита

процесс карбонизации ведут при 70—80 °C, так как в этих условиях рост частиц идет с достаточной скоростью.

Процесс карбонизации проводят в присутствии затравки (см. гл. 2, 8, 10).

В условиях проведения периодического процесса карбонизации затравкой служит часть пульпы от предыдущей операции, оставляемая в карбонизаторе. Рост частиц при применении затравки не может в достаточной степени устранить характерную для периодического процесса осаждения полидисперсность осадка (рис. 12.17).

На практике карбонизацию раствора не ведут до полного осаждения $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ из раствора. Обычно ее прекращают при содержании Al_2O_3 в маточном растворе 2—3 г/л. Это связано с тем, что при полной карбонизации в осадок переходит почти весь кремнезем, находящийся в растворе, а также часть щелочи из-за образования алюмокарбоната натрия состава $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2CO_2 \cdot nH_2O$. В конце процесса полной карбонизации снижается содержание NaOH, способного разлагать алюмокарбонат по реакции:

$$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2CO_2 \cdot n\,H_2O + 2NaOH \longrightarrow Al_2O_3 \cdot 3H_2O + 2Na_2CO_3 + (n-2)\,H_2O \quad (12.17)$$

Применяют комбинированный процесс осаждения, сочетающий карбонизацию раствора с гидролизом его по Байеру. В этом варианте процесса обескремненный алюминатный раствор обрабатывают по частям: часть раствора карбонизируют обычным приемом и полученный при этом маточный раствор используют при мокром спекании шихты; другую часть раствора карбонизируют лишь частично, и полученную пульпу, содержащую большое количество алюмината натрия в растворе, затем подвергают гидролизу по Байеру. При работе по этому комбинированному процессу осадок $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ получают более высокого качества по содержанию примеси SiO_2 и по гранулометрическому составу частиц осадка.

В другом варианте комбинированного процесса, так называемой карбонизации до «молока», процесс карбонизации прекращают в начальной стадии после помутнения раствора до «молока» (образование зародышей критического размера, способных к дальнейшему росту). Затем суспензию подвергают гидролизу до обычной степени разложения алюмината натрия (~70% от общего содержания в растворе). При этом получают маточный раствор с большим содержанием каустической щелочи. Осадок $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ имеет достаточно однородный гранулометрический состав.

Осаждение гидроксида алюминия методом декомпозиции растворов по Байеру. В настоящее время около 95% мирового производства глинозема получают по способу Байера. За сто лет своего существования способ Байера выдержал конкуренцию с другими

способами извлечения глинозема из алюмосодержащего сырья. Дальнейшее совершенствование технологии извлечения глинозема из руд идет, в основном, на базе использования метода Байера путем его модификации.

При изучении способа получения глинозема из боксита по методу спекания, включавшего процесс карбонизации алюминатного раствора, Байер в 1889 г. заметил, что раствор способен самопроизвольно гидролитически расщепляться с образованием осадка $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, минуя стадию карбонизации. Процесс гидролиза протекает, если алюминатный раствор перемешивать («выкручивать») продолжительное время в присутствии осадка гидроксида алюминия, выполняющего роль затравки. Количество осажденного при гидролизе $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ соизмеримо с количеством выделяемого при карбонизации алюминатного раствора.

В 1892 г. Байер предложил отказаться от метода спекания шихты и перейти к мокрому (автоклавному) методу выделения глинозема из боксита.

В реакторах периодического или непрерывного действия алюминатный раствор «выкручивают» при температуре около 70 °C в присутствии затравки. Ее количество в 1,4—1,8 раза больше количества Al_2O_3, находящегося в алюминатном растворе. Затем гидратная пульпа поступает на сгущение и отделение маточного раствора. Осадок $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, полученный при фильтрации, делят на две части: большую часть (около 70%) направляют в качестве затравки в декомпозеры, остальную часть осадка подают на кальцинацию для получения глинозема. Маточный раствор и промывные воды направляют на выпарку для выделения соды $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ и дальнейшего использования в начале процесса для выщелачивания руды.

Рассмотрим стадию «выкручивания» алюминатного раствора. На протекание этого процесса оказывают влияние следующие параметры: 1) температура раствора; 2) концентрация раствора; 3) каустический модуль раствора; 4) затравка осадком; 5) продолжительность процесса, а также и некоторые условия его проведения: характер процесса (периодический, непрерывный), интенсивность перемешивания, наличие в растворе органических и других примесей.

Совместное действие перечисленных параметров и условий декомпозиции определяют основные показатели: скорость процесса разложения алюминатного раствора, гранулометрический состав осадка и производительность декомпозеров. Как указывает Лайнер [115], условия осаждения, способные обеспечить получение крупнозернистого осадка, как правило, замедляют скорость разложения алюминатного раствора. При осаждении тонкодисперсного или рентгеноаморфного осадка, который плохо отстаивается и фильтруется, ухудшаются показатели производства из-за снижения производительности аппаратов на стадиях уплотнения и промывки осадка, его фильтрации и др.

Температура как параметр процесса влияет на скорость гидролиза алюминатного раствора. Стойкость раствора с повышением температуры возрастает, а с понижением температуры монотонно уменьшается лишь до 30 °С. С дальнейшим понижением температуры раствора стойкость его начинает возрастать.

Зависимость стойкости раствора от температуры имеет непосредственное отношение к технологии осаждения. На рис. 12.18 приведена зависимость выхода Al_2O_3 от температуры и $\alpha_к$ алюминатных растворов (продолжительность процесса декомпозиции

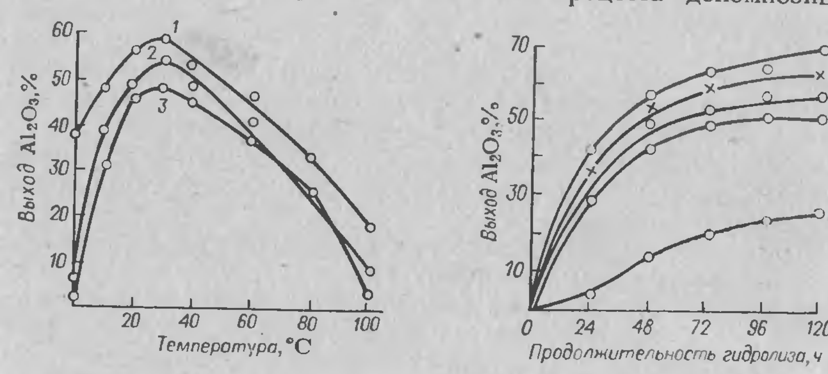


Рис. 12.18. Зависимость выхода Al_2O_3 при декомпозиции алюминатных растворов от температуры процесса и каустического модуля:
1 — $\alpha_к = 1{,}4$; *2* — $\alpha_к = 1{,}6$; *3* — $\alpha_к = 1{,}8$.

Рис. 12.19. Зависимость выхода Al_2O_3 при декомпозиции алюминатных растворов от продолжительности осаждения и каустического модуля исходных растворов:
1 — $\alpha_к = 1{,}27$; *2* — $\alpha_к = 1{,}45$; *3* — $\alpha_к = 1{,}65$; *4* — $\alpha_к = 1{,}81$; *5* — $\alpha_к = 2{,}28$.

раствора 60 ч). Максимальный выход Al_2O_3 наблюдается при 30 °С.

Выход осадка $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ зависит от температуры осаждения.

Температура осаждения влияет также на гранулометрический состав (зернистость) осадка. Технологический режим «выкручивания» раствора предусматривает постепенное понижение температуры с тем, чтобы обеспечить равномерную скорость гидролиза для получения крупнозернистого осадка из частиц (зерен) 50—60 мкм.

Концентрация алюминатного раствора влияет на основные показатели процесса. Заводским опытом установлена связь между концентрацией раствора по Al_2O_3 и каустическим модулем для достижения максимальной производительности. На гранулометрический состав осадка $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ изменения концентрации раствора в обычных пределах заметного влияния не оказывают.

Каустический модуль $\alpha_к$ алюминатного раствора по своему влиянию на показатели процесса является одним из ведущих параметров осаждения. В процессе «выкручивания» в связи с выпадением в осадок гидроксида алюминия он изменяется от 1,5—1,7 до 3,5—3,8. Вследствие этого различают каустический модуль исходного алюминатного раствора и маточного раствора после «выкручивания».

На рис. 12.19 представлена зависимость выхода осадка $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ при «выкручивании» от изменения каустического модуля исходного раствора [115]. При применении алюминатных растворов с пониженным начальным каустическим модулем увеличивается выход высокодисперсного осадка и процесс ускоряется. По данным Ни и Романова [146], в этом случае ускоряется полимеризация однозарядных алюминиевых комплексов, которая протекает по механизму, характерному для высокомолекулярных соединений:

$$Al(OH)_4^- \longrightarrow Al_n(OH)_{3n+1}^- \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [Al_n(OH)_{3n+1}^-]_m \longrightarrow [Al(OH)_3]_n \qquad (12.18)$$

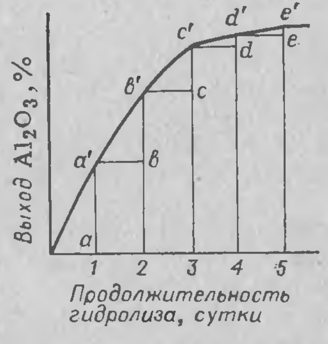


Рис. 12.20. Общий вид выхода Al_2O_3 при декомпозиции алюминатных растворов со свежеприготовленной затравкой. Кривая *a'b'c'd'e'* — изменение каустического модуля маточного раствора; *a—a'*; *b—b'*; *c—c'*; *d—d'*; *e—e'* — суточные приросты каустического модуля маточного раствора.

Для устранения нежелательной высокой дисперсности осадка процесс ведут при повышенной начальной температуре, облегчающей рост зерен $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ из-за снижения вязкости алюминатного раствора.

На рис. 12.20 представлена зависимость выхода осадка $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ от каустического модуля маточного раствора $\alpha_к$. Выход осадка в течение процесса непрерывно уменьшается в зависимости от уменьшения прироста каустического модуля маточного раствора. Следовательно, при использовании периодического процесса «выкручивания» полезный объем декомпозера во время процесса постепенно снижается.

Важная роль затравки осадком была установлена Байером в 1887 г. Он указал на необходимость применения в виде затравки свежеосажденного гидроксида алюминия или соединений, с ним изоморфных. Роль затравки заключается в инициировании и ускорении разложения алюминатного раствора. В дальнейшем подтвердились представления Байера о роли и необходимости применения затравки в декомпозиции раствора. Были даны также оценки эффективности разных видов затравки.

Затравкой могут быть различные оксиды и гидроксиды алюминия: гидраргилита, бемита, γ-Al_2O_3 и др. Эффективность действия затравки зависит от ее активности и количества. По данным Кузнецова (1957 г.), эффективность затравки снижается в ряду гидраргилит $\gg$ бемит $>$ γ-Al_2O_3. Другие затравки проявляют

свое действие лишь с переходом в растворе в гидраргилит. Поэтому они все, кроме гидраргилита, имеют индукционный период, когда их затравочное действие не проявляется. Продолжительность индукционного периода сокращается с повышением температуры «выкручиваемого» раствора. На эффективность действия затравки влияют структура, гранулометрический состав и удельная поверхность частиц затравки. Эти свойства зависят от условий осаждения затравки.

Если применить в качестве затравки гель гидроксида алюминия, то и полученный осадок будет гелеобразным. Таким образом, частицы затравки выполняют активную роль подложки — модификатора при образовании новой твердой фазы (см. гл. 2). Этим объясняется, что при «выкручивании» алюминатного раствора с образованием в осадке гидраргилита наилучшей оказывается затравка, состоящая из гидраргилита.

По данным Пономарева [143], размеры частиц (зерен затравки) находятся в пределах от 1 до 80 мкм. Если размер зерен затравки соответствует нижнему пределу, то частицы не успеют существенно вырасти в процессе «выкручивания» и осадок $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ будет мелкозернистым. Если размер зерен затравки соответствует верхнему пределу, они малоактивны, поэтому в технологическом процессе приходится увеличивать количество затравки. Оптимальным, по данным Лайнера, является размер зерен затравки 50—60 мкм.

Глава 13

ОСАЖДЕНИЕ ВЫСОКООГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Накопленные за последнее время теоретические представления, закономерности и правила вместе с экспериментальными данными об образовании и старении химических осадков позволяют не только описать в качественной форме важнейшие стороны процесса химического осаждения, но и оценить с количественной стороны условия, необходимые для получения осадков с заранее заданными физико-химическими свойствами и составом.

К сожалению, научные основы технологии химического осаждения из растворов не всегда используются на практике из-за недостаточного знакомства с ними технологов и исследователей. Например, получение новых высокоогнеупорных материалов в виде твердых растворов на основе тугоплавких окислов (ZrO_2, CaO, MgO, HfO_2, Sc_2O_3 и др.) продолжают зачастую решать с применением традиционных методов керамической технологии, требующих высоких температур для проведения твердофазовых взаимодействий и к тому же не обеспечивающих достаточно однородное распределение добавок в основном материале.

Ряд работ, проведенных за последние годы, по синтезу новых неорганических материалов — высокоогнеупорных соединений для МГД *-установок [9, 10, 151—154], твердых электролитов [8, 155—159], ферритов, сегнетоэлектриков [11, 12, 160], многокомпонентных стекол [7] — был с успехом выполнен с применением методов химического осаждения из растворов. В настоящее время на ряде химических заводов налажено производство высокоогнеупорных материалов методом совместного осаждения из растворов.

В некоторых из указанных выше работ было исследовано влияние на структуру образующегося твердого раствора условий совместного химического осаждения (соосаждения) гидроксидов и основные стадии технологического процесса, включая соосаждение, дегидратацию и термическое разложение сложных гидроксидов с образованием кристаллического продукта.

Так, Глушкова и Келер [9] показали, что применение метода совместного осаждения для получения твердого раствора на основе оксида циркония (IV) — 91% (мол.) ZrO_2, 5% Nd_2O_3,

* Метод прямого преобразования тепловой энергии в электрическую в магнитогидродинамических установках.

4% Y_2O_3 — успешно решает задачу приготовления высокоогнеупорной керамики для МГД-установок.

Было установлено, что главным параметром процесса осаждения оксида циркония (IV) является pH раствора. Так, при осаждении ZrO_2 из растворов в кислой среде идет образование гидратированной моноклинной модификации ZrO_2, в щелочной среде выпадает осадок аморфного гидроксида.

При нагревании осадка идет дегидратация гидроксида с образованием полимеров различного состава. Показана ведущая роль процесса полимеризации в механизме образования метастабильной кубической формы ZrO_2 и в переходе аморфной фазы в кристаллическую [151, 152]. Процесс полимеризации состоит из трех элементарных процессов:

оксоляции

$$x\,ZrO_{1,5}(OH) \longrightarrow x\,ZrO_2 \cdot 0{,}5x\,H_2O + Q_1 \qquad (13.1)$$

испарения воды

$$x\,ZrO_2 \cdot 0{,}5x\,H_2O \longrightarrow \underset{\text{аморфный}}{x\,ZrO_2} + 0{,}5x\,H_2O + Q_2 \qquad (13.2)$$

кристаллизации аморфной фазы

$$\underset{\text{аморфный}}{x\,ZrO_2} \longrightarrow \underset{\text{кристаллический}}{x\,ZrO_2} + Q_3 \qquad (13.3)$$

При подъеме температуры происходят последовательные превращения одних метастабильных модификаций в другие, связанные с потерей структурной воды, в следующем ряду: аморфная → → кубическая → тетрагональная → моноклинная (равновесная).

Аналогично протекает процесс образования твердых растворов на основе оксида циркония (IV). По данным Глушковой, твердый раствор полимерного гидроксида с равномерным распределением добавок редкоземельных элементов начинает кристаллизоваться при температуре около 250 °С.

Процесс кристаллизации твердого раствора на основе ZrO_2 заканчивается при температурах от 400 до 900 °С, в зависимости от вида и количества растворенного в ZrO_2 элемента. Келером [153] было установлено, что твердые растворы (и соединения) на основе ZrO_2 с оксидами р. з. э. образуются уже в процессе осаждения. При нагревании осадка, после его дегидратации, происходит кристаллизация продукта, сопровождающаяся отчетливой экзотермической реакцией.

Вопросу получения твердых растворов на основе оксида циркония (IV) состава 85% (мол.) ZrO_2, 12% (мол.) CeO_2, 3% (мол.) Y_2O_3; 91% (мол.) ZrO_2, 5% (мол.) Nd_2O_3, 4% (мол.) Y_2O_3 посвящены также работы Келера [153], Филатовой, Акопова, Лукина и др. [10, 154]. Основное внимание авторы уделили не изучению процесса соосаждения гидроксидов, а исследованию образования тройных твердых растворов в процессе дегидратации осадка. Оптимальной температурой термообработки соосажденных гидроксидов является интервал 500—800 °С.

Рутман, Торопов и др. [155] исследовали возможную степень гомогенизации компонентов твердого раствора при получении его методом совместного осаждения. Синтез твердого раствора CaO в ZrO_2 вели из соосажденных гидроксидов кальция и циркония. Исследование процесса термообработки соосажденной смеси с применением высокотемпературного рентгенофазового и термографического методов анализа показало, что весь образующийся оксид кальция связывается с ZrO_2 в гомогенный кубический твердый раствор при 500—550 °С. Синтез проходит в одну стадию без промежуточного образования $CaZrO_3$, что характерно при получении твердого раствора из механических смесей.

Полежаев, Кортов, Микшевич и др. [156, 157] изучили процесс дегидратации гидроксидов титана и циркония.

Использование метода термостимулированной экзоэлектронной эмиссии [156] показало, что в процессе дегидратации в структуре поверхностных слоев оксидов титана и циркония, содержащих хемосорбированные гидроксильные группы, и в структуре гидроксидов образуются анионные вакансии. Концентрация вакансий и соответственно нестехиометрия соединения зависят от условий дегидратации. При применении вакуума вакансии сохраняются после дегидратации. При нагревании в кислородсодержащей среде концентрация вакансий снижается или они полностью исчезают.

Ливадж [161] и Дуа [162] показали, что химическая формула аморфной фазы не соответствует стехиометрической ZrO_2, а зависит от размера полимеризованных частиц. В процессе старения аморфной ZrO_2 размер частиц увеличивается и состав приближается к ZrO_2.

Схематично процесс дегидратации представляется в следующем виде. Гидроксиды металлов представляют собой полимерные соединения, в которых атомы металла, например Zr [163], соединены оловыми мостиками:

```
         H
         |
   |   / O \   |
   Zr        Zr
   |   \ O /   |
         |
         H
```

Дегидратация гидроксида представляет дальнейшее углубление процесса полимеризации, протекающего по-разному в объеме и на поверхности осадка. Дегидратация в объеме гидроксида сводится к протеканию процесса оксоляции путем конденсации ол-групп в оксогруппы с отщеплением воды:

$$\mathrm{Zr}\!\!<\!\!\begin{smallmatrix}\mathrm{O(H)}\\ \mathrm{O(H)}\end{smallmatrix}\!\!>\!\!\mathrm{Zr} \longrightarrow -\mathrm{Zr}-\mathrm{O}-\mathrm{Zr}- \; + H_2O \qquad (13.4)$$

Дегидратация гидроксида на поверхности включает конденсацию ол-групп по реакции (13.4). Дальнейшие структурные изменения образовавшегося оксосоединения происходят в два этапа. На первом этапе, при наличии достаточного количества поверхностных гидроксильных групп в оксосоединениях, происходит взаимодействие соседних ОН-групп с образованием анионных вакансий и электронного дефекта на катионе с понижением его валентности:

$$\begin{matrix} -\mathrm{Zr}-\mathrm{O}\,\boxed{\mathrm{H}} \\ | \\ \mathrm{O} \\ | \\ -\mathrm{Zr}-\boxed{\mathrm{OH}} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} -\mathrm{Zr}-\mathrm{O}' \\ | \\ \mathrm{O} \\ | \\ -\mathrm{Zr}-\square \end{matrix} \; + \; H_2O \qquad (13.5)$$

Образующееся по реакции (13.5) поверхностное соединение обладает восстановительными свойствами и нестехиометрия его состава может быть количественно определена, например, методом окислительно-восстановительного титрования с окисляющим агентом.

На втором этапе, связанном с уменьшением количества соседствующих поверхностных ОН-групп и появлением одиночных гидроксильных групп, идут процессы диссоциации с выделением водорода и образование иона кислорода по схемам:

$$OH^- \longrightarrow O^- + H \qquad (13.6)$$

$$OH^- \longrightarrow O^{2-} + H^+ \qquad (13.7)$$

Нагревание дегидратированного гидроксида при доступе воздуха приводит к исчезновению вакансий кислорода из-за топохимической реакции:

$$\begin{matrix} -\mathrm{Zr}-\mathrm{O}' \\ | \\ \mathrm{O} \\ | \\ -\mathrm{Zr}-\square \end{matrix} \; + {}^1/_2\, O_2 \longrightarrow \begin{matrix} -\mathrm{Zr}-\mathrm{O}' \\ | \\ \mathrm{O} \\ | \\ -\mathrm{Zr}-\mathrm{O} \end{matrix} \qquad (13.8)$$

Образовавшееся по реакции соединение имеет в своей структуре валентно-ненасыщенные атомы кислорода, вследствие чего поверхность гидроксида приобретает окислительные свойства.

Авторы работы [158] использовали метод химического соосаждения гидроксидов циркония, иттрия, кальция и магния для синтеза высокоогнеупорной керамики, применяемой в качестве твердых электролитов. Использование традиционной керамической технологии не обеспечивало получение тонкозернистых (< 2 мкм) и активных к спеканию порошков с равномерным распределением компонентов [159].

Отмечаются достоинства метода химического осаждения (соосаждения) по сравнению с твердофазовым взаимодействием компонентов и целесообразность применения этого метода для получения твердых растворов.

Перспективным направлением в применении методов химического осаждения в промышленности является использование так называемого «термического осаждения» [164]. Робинс [165] построил фазовые диаграммы в координатах температура — pH для систем: уран (VI), торий (IV) и железо (III), в которых возможно протекание термического осаждения.

Высокотемпературная химия водных растворов систем: $CuSO_4 - H_2SO_4 - H_2O$; $Fe(NO_3)_2 - HNO_3 - H_2O$; $Fe_2(SO_4)_3 - H_2O$; $FeSO_4 - H_2SO_4 - H_2O$; $Fe_2(SO_4)_3 - Na_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$, исходя из учета влияния температуры на pH и гидролиз кислых растворов, указывает на возможность термического осаждения в этих системах. Оно является суммарным выражением двух процессов: сдвига равновесия в системе осадок — раствор при повышении температуры в сторону низких значений pH и изменения значения pH в зависимости от повышения температуры. При термическом осаждении путем нагревания кислых растворов солей металлов протекает реакция гидролиза. В одних случаях гидролиз приводит к образованию гидроксидов металлов по суммарной реакции:

$$Me^{x+} + x\,H_2O \longrightarrow Me(OH)_x + x\,H^+ \qquad (13.9)$$

В других случаях термическое осаждение ведет к образованию оксигидратов и оксидов металлов.

Термическое осаждение в системе $CuSO_4$ — H_2SO_4 — H_2O при нагревании растворов (0,1 *M* $CuSO_4$ и 0,01 *M* H_2SO_4) приводит к выпадению в осадок основной соли состава $CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2$. Температура осаждения — 122 °C при указанном составе раствора.

В системе $Fe(NO_3)_2$ — HNO_3 — H_2O состав осадка зависит от температуры раствора. При нагревании кислого раствора до 80 °C в осадок выпадает $Fe(OH)_3$. Осаждение в интервале температур 80—120 °C ведет к образованию гетита FeOOH, а при более высоких температурах — гематита Fe_2O_3.

Термическое осаждение позволяет производить разделение по фракциям металлов, содержащихся в кислых растворах гидрометаллургических производств. В промышленном масштабе осуществлено на основе этого метода извлечение из кислых растворов и разделение цинка, железа, хрома. В настоящее время термическое осаждение, проводимое по принципу непрерывного процесса, применяют в ряде гидрометаллургических производств.

В заключение можно высказать убеждение, что дальнейшее изучение актуальных вопросов химического осаждения из растворов, при наличии у него неоспоримых достоинств, поведет к более широкому применению этого метода в промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Осаждение из газовой фазы/Под ред. К. Пауэлла, Дж. Оксли, Дж. мл. Блочера. Пер. с англ. М. И. Юрченко. М. Атомиздат, 1970. 472 с.
2. *Кольтгофф И. М., Сендэл Е. Б.* Количественный анализ. 3-е изд. Пер. с англ./Под ред. Ю. Ю. Лурье. М.—Л., Госхимиздат, 1948. 824 с.
3. *Бабко А. К., Пятницкий И. В.* Количественный анализ. 3-е изд. М., Высшая школа, 1968. 495 с.
4. *Лайтинен Г. А.* Химический анализ. Пер. с англ./Под ред. Ю. А. Клячко. М., Химия, 1966. 655 с.
5. *Пиккеринг У. Ф.* Современная аналитическая химия. Пер. с англ. Б. Я. Спивакова. М., Химия, 1977. 559 с.
6. *Поезд Н. П., Радченко Е. Д., Колесников И. М. и др.* — В кн.: Нефтепереработка и нефтехимия. М., 1976, вып. 11, с. 3.
7. *Блинов В. А., Сахаров В. В., Шойтов М. А. и др.* Тезисы докладов VI Всесоюзного совещания по стеклообразному состоянию. Л., 1975, с. 16.
8. *Рутман Д. С.* Тезисы докладов I Всесоюзного совещания по химии твердого тела. Свердловск—Первоуральск, 1975, ч. 2, с. 121.
9. *Глушкова В. Б., Келер Э. К.* — В кн.: Высокотемпературные материалы для МГД-установок. М., Наука, 1977, с. 46.
10. *Филатова В. Н., Акопов Ф. А., Лукин Б. В. и др.* — Там же, с. 52.
11. *Кислицин В. К., Нефедченко В. М., Руденко М. И.* Получение порошков для носителей магнитной записи. Л., Химия, 1976, 112 с.
12. Методы получения и анализа ферритовых, сегнетопьезоэлектрических и конденсаторных материалов и сырья для них. Материалы IV Межотраслевой конференции. М., 1975. 176 с.; *Третьяков Ю. Д.* Термодинамика ферритов. М., Химия, 1967, 304 с.
13. *Ляликов Ю. С.* Физико-химические методы анализа. М., Госхимиздат, 1960. 438 с.
14. *Фигуровский Н. А.* Седиментометрический анализ/Под ред. П. А. Ребиндера. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1948. 362 с.
15. Физические методы исследования и свойства неорганических соединений/Под ред. А. О. Хилла и П. Дея. Пер. с англ. под ред. М. Е. Дяткиной. М., Мир, 1970. 414 с.
16. *Лукс Г.* Экспериментальные методы в неорганической химии. Пер. с нем./Под ред. В. И. Спицына. М., Мир, 1965. 653 с.
17. *Шредник В. Н.* — В кн.: Проблемы современной кристаллографии/Под ред. К. К. Вайнштейна и А. А. Чернова. М., Наука, 1975, с. 150; *Мюллер Э. В. и др.* Автоионная микроскопия. Пер. с англ. /Под ред. А. А. Суворова. М., Мир, 1971. 200 с.
18. *Берг Л. Г.* Введение в термографию. 2-е изд. М., Наука, 1969. 395 с.
19. *Мейер К.* Физико-химическая кристаллография. Пер. с нем./Под ред. Е. Д. Щукина и Б. Д. Сумма. М., Металлургия, 1972. 480 с.
20. *Крёгер Ф.* Химия несовершенных кристаллов. Пер. с англ./Под ред. О. М. Полторака. М., Мир, 1969. 652 с.
21. *Лукьянович В. М.* Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. М., Изд-во АН СССР, 1960. 272 с.
22. *Хейденрайх Р.* Основы просвечивающей электронной микроскопии. Пер. с англ./Под ред. В. М. Кардонского. М., Мир, 1966. 471 с.
23. *Тананаев И. В.* — Изв. сект. физ-хим. анализа, 1950, т. 20, с. 227, 277.

24. *Тананаев И. В., Мзауришвили Н. В.* — ЖНХ, 1956, т. 1, № 10, с. 2216, 2231.
25. *Маргулис Е. В.* — Там же, 1967, т. 12, № 7, с. 1897.
26. *Богаевский А. А., Комарь Н. П.* — ЖАХ, 1964, № 1, с. 8.
27. *Спиваковский В. Б., Мойса Л. П., Маковская Г. В.* — ЖНХ, 1973, т. 18, № 12, с. 3175.
28. *Николаев А. В., Элентух М. П.* — ЖАХ, 1952, т. 7, № 1, с. 21.
29. *Мацубара Хироюки, Икэда Ацуаки, Симада Такэ.* — Пат. 51—35480 (Япония).
30. *Вассерман И. М., Фомина Е. А., Брайнина Х. З.* — ЖПХ, 1959, т. 32, № 1, с. 2619.
31. *Вассерман И. М., Силантьева Н. И.* — ЖПХ, 1967, т. 40, № 3, с. 577.
32. *Вассерман И. М., Фомина Е. А.* — ЖПХ, 1965, т. 38, № 7, с. 1507.
33. *Вассерман И. М., Силантьева Н. И.* — ЖНХ, 1965, т. 10, № 6, с. 1320.
34. *King W. G., Lecte Ch. R., McKlag A. H.* — Пат. 927 352 (Англия).
35. *Aia M. A.* — Пат. 3068067 (США).
36. *Box G. E. P.* — International Encyclop. of the Social Science, 1968, v. 5, p. 245.
37. *Бенедек П., Ласло А.* Научные основы химической технологии. Пер. с нем./Под ред. П. Г. Романкова. Л., Химия, 1970. 376 с.; *Ахназарова С. Л., Кафаров В. В.* Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М., Высшая школа, 1978. 319 с.; *Гордин И. В., Манусова Н. Б., Смирнов Д. Н.* Оптимизация химико-технологических систем очистки промышленных сточных вод. Л., Химия, 1977. 176 с.
38. *Дрейпер Н., Смит Т.* Прикладной регрессионный анализ. М., Статистика, 1973. 392 с.
39. *Налимов В. В.* Теория эксперимента. М., Наука, 1971. 207 с.; *Налимов В. В., Голикова Т. И.* Логические основания планирования эксперимента. М., Металлургия, 1976. 128 с.
40. *Budesinsky B. W.* — Anal. Chim. Acta, 1976, v. 85, p. 117.
41. *Кудрявцев Ю. Д., Денисенко П. Г., Загребельная А. Ф. и др.* — Изв. Сев.-Кавказск. научн. центра высш. школы. Естеств. науки, 1976, № 2, с. 55.
42. *Широков Ю. Г., Виноградов А. А., Горьков Г. Н.* Деп. в ВИНИТИ, № 1040—77 деп.
43. *Comstock A. I., Jurnaek S. I., Mooney R. W.* — Ind. Eng. Chem., 1959, v. 51, p. 325.
44. *Mooney R. W., Comstock A. I., Goldsmith R. I. e. a.* — Ind. Eng. Chem., 1960, v. 52, p. 427.
45. *Aia M. A., Goldsmith R. I., Mooney R. W.* — Ind. Eng Chem., 1961, v. 53, p. 55.
46. *Бакли Г.* Рост кристаллов. Пер. с англ./Под ред. О. М. Аншелеса и В. А. Франк-Каменецкого. М., ИЛ, 1954. 407 с.
47. *Леммлейн Г. Г.* Морфология и генезис кристаллов. М., Наука, 1973. 327 с.
48. *Пенкаля Т.* Очерки кристаллохимии. Пер. с польск./Под ред. В. А. Франк-Каменецкого. Л., Химия, 1974. 496 с.
49. Проблемы современной кристаллографии/Под ред. К. К. Вайнштейна и А. А. Чернова. М., Наука, 1975. 407 с.
50. Кристаллизация и фазовые переходы/Под ред. Н. Н. Сироты. Минск, Изд-во АН БССР, 1962. 321 с.
51. *Дерягин Б. В., Мецик М. С.* — Физика твердого тела, 1959, т. 1, с. 1521.
52. *Корнфельд М. И.* — Там же, 1968, т. 10, с. 2422.
53. *Дистлер Г. И., Лебедева В. Н., Москвин В. В.* — Там же, 1970, т. 12, с. 1149.
54. *Дистлер Г. И., Власов В. П.* — Кристаллография, 1971, т. 16, с. 663.
55. *Дистлер Г. И.* — В кн.: Проблемы современной кристаллографии/Под ред. К. К. Вайнштейна и А. А. Чернова. М., Наука, 1975, с. 197.
56. *Бартон В., Кабрера Н., Френк Ф.* — В кн.: Элементарные процессы роста кристаллов. Пер. с англ./Под ред. Н. Шефталя. М., ИЛ, 1959. 275 с.
57. *Воронков В. В.* — В кн.: Рост кристаллов. М., Наука, 1974, т. 10, с. 7.
58. *Берлинер Л. Б.* — ЖФХ, 1974, т. 48, с. 592.
59. *Румянцев В. Н.* — Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1974, т. 10, с. 32.

60. Кинетика и механизмы кристаллизации. Минск, Наука и техника, 1973. 348 с.
61. *Курнаков Н. С.* Избранные труды. Т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1960. 515 с.
62. Механизм и кинетика кристаллизации/Под ред. Н. Н. Сироты. Минск, Наука и техника, 1969. 523 с.
63. *Schulek E., Pungor E., Guba F.* — Anal. Chim. Acta, 1954, v. 10, p. 506.
64. *Вассерман И. М., Брайнина Х. З.* — ЖПХ, 1958, т. 31, с. 1617.
65. *Вассерман И. М.* — ЖПХ, 1959, т. 32, с. 1959; 1964, т. 37, с. 1518; 1967, т. 40, с. 1246.
66. *Kolthoff I. M.* — Analyst., 1952, v. 77, p. 1000.
67. *Bogan E., Moyer H.* — Anal. Chem., 1956, v. 28, p. 473.
68. *Erdey L., Gero E., Polos L.* — Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 1961, Bd. 26, S. 4.
69. *Позин М. Е.* Технология минеральных солей. 4-е изд. Л., Химия, 1974. 791 с.
70. Современные аспекты электрохимии/Под ред. Дж. Бокриса и Б. Конуэля. Пер. с англ. под. ред. Я. М. Колотыркина. М., Мир, 1967. 509 с.
71. *Акулов Н. С.* Основы химической динамики. М., Наука, 1965. 245 с.
72. *Nielsen A. E.* Kinetic of Precipitation. London, Pergamon Press, 1964. 350 p.
73. *Johnson R. A., O'Rourke I. D.* — J. Am. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 2124.
74. *Christiansen I. A., Nielsen A. E.* — Acta Chem. Scand., 1951, v. 5, p. 673; — Z. Elektrochem., 1952, Bd. 56, S. 465.
75. *Newkirk I. B., Turnbull D. J.* — Appl. Phys., 1955, v. 26, p. 579.
76. *Klein D., Gordon Z.* — Talanta, 1958, v. 1, p. 334.
77. *Стриклend-Констебл Р. Ф.* Кинетика и механизм кристаллизации. Пер. с англ./Под ред. Т. Г. Петрова. Л., Недра, 1971. 299 с.
78. *Мелихов И. В., Печников В. Г.* — ДАН СССР, 1969, т. 185, с. 1083.
79. *Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л.* Растворы, минералы, равновесия. Пер. с англ./Под ред. И. Д. Рябчикова и В. И. Щербины. М., Мир, 1968. 367 с.
80. *Бабко А. К.* — ЖАХ, 1952, т. 7, с. 3.
81. *Kolthoff I. M., Bowers R.* — J. Am. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 1503.
82. *Jonker G. H., Kruyt H.* — Discuss. Faraday Soc., 1954, v. 18, p. 170.
83. *Wolton A. G., Hlabse T.* — Talanta, 1963, v. 10, p. 601.
84. *Мелихов И. В., Вукович Ж. и др.* — ДАН СССР, 1971, т. 199, с. 1350.
85. *Мелихов И. В., Вукович Ж.* — Теор. основы хим. технол., 1972, т. 6, с. 163.
86. *Бажал И. Г. и др.* — ЖПХ, 1972, т. 45, с. 1252.
87. *Bye G. G., Sing K. C. W.* Particle Growth Suspens. London—New York, 1973, p. 29.
88. *Хлопин В. Г.* Избранные труды. Т. 1. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1957. 370 с.
89. *Старик И. Е.* Основы радиохимии. Л., Наука, 1969. 647 с.; *Несмеянов А. Н.* Радиохимия. М., Химия, 1972. 650 с.
90. *Мелихов И. В., Меркулова М. С.* Сокристаллизация. М., Химия, 1975. 279 с.
91. *Krause A., Lezuchowska I.* — Kolloid. Z., 1962, Bd. 181, S. 69.
92. *Чалый В. П.* Гидроокиси металлов. Киев, Наукова думка, 1972. 153 с.
93. *Кройт Г. Р. и др.* Наука о коллоидах. Пер. с англ./Под ред. Г. Р. Кройта. М., ИЛ, 1955. 538 с.
94. *Каргин В. А., Берестнева З. Я.* — Успехи химии, 1955, т. 24, вып. 3, с. 249.
95. *Romer R., Raul M.* — Bull. Soc. chim. France, 1958, v. 6, p. 872.
96. *Вассерман И. М., Фомина Е. А.* — ЖПХ, 1961, т. 34, с. 90.
97. *Grower K. C., Nayar M. R.* — Agra Univ., J. Res. (Sci.), 1957, v. 6, p. 35.
98. *Павлюченко М. М., Лазерко Г. А.* — Уч. зап. БГУ им. В. И. Ленина. Сер. хим., 1955, т. 24, с. 149.
99. *Faucherre J.* — Compt. rend., 1959, v. 248, p. 1705.
100. Химия координационных соединений/Под ред. Дж. Бейлара мл. и Д. Буша. Пер. с англ. под ред. И. И. Черняева. М., ИЛ, 1960. 695 с.
101. *Басоло Ф., Пирсон Р.* Механизмы неорганических реакций. Пер. с англ./Под ред. А. Н. Ермакова. М., Мир, 1971. 591 с.
102. *Гринберг А. А.* Введение в химию комплексных соединений. 4-е изд. Л., Химия, 1971. 631 с.
103. *Льюис Дж., Уилкинс Р.* Современная химия координационных соединений. Пер. с англ./Под ред. Я. К. Сыркина. М., ИЛ, 1963, 445 с.

104. *Feitknecht W., Schindler P.* — Pure Appl. Chem., 1963, v. 6, p. 130.
105. *Lake P. S., Goodings I. M.* — Canad. J. Chem., 1958, v. 36, p. 1089.
106. *Полинг Л.* Общая химия. 3-е изд. Пер. с англ./Под ред. М. Х. Карапетьянца. М., Мир, 1974. 846 с.
107. *Миронов Н. Н.* — ЖНХ, 1966, т. 11, с. 458.
108. *Гордиенко В. И.* — ЖОХ, 1973, т. 43, с. 2117.
109. *Mallya R. M., Vasudeva Murthy A. R.* — J. Indian Inst. Sci., 1961, v. 43, p. 65.
110. *Mallya R. M., Vasudeva Murthy A. R.* — J. Sci. Ind. Research, 1961, v. 20B, p. 62.
111. *Jena P. K., Prasad B.* — J. Indian Chem. Soc., 1956, v. 33, p. 122.
112. *Longuet-Escard I., Mering I.* — Compt. rend., 1958, v. 246, p. 1231.
113. *Feitknecht W., Giovanoli R., Michaelis W., Müller M.* — Helv. Chim. Acta, 1973, Bd. 56, S. 2847.
114. *Вассерман И. М., Евдокимова М. И., Милославский А. С. и др.* — Цветные металлы, 1966, т. 39, с. 51.
115. *Лайнер А. И.* Производство глинозема. М., Металлургиздат, 1961. 619 с.
116. *Сахаров В. В., Иванова Н. Е., Коровин С. С. и др.* — ЖНХ, 1974, т. 19, с. 579.
117. *Беляев И. И.* Контроль и автоматизация производства глинозема и алюминия. М., Металлургия, 1967. 541 с.
118. *Пономарев В. Д., Сажин В. С., Ни Л. П.* Гидрохимический щелочной способ переработки алюмосиликатов. М., Металлургия. 1964. 105 с.
119. *Кузнецов С. И., Деревянкин В. Л.* Физическая химия производства глинозема по способу Байера. М., Металлургиздат, 1964. 254 с.
120. *Еремин Н. И., Волохов Ю. А., Миронов В. Е.* — Успехи химии, 1974, т. 43, с. 224.
121. *Swift E. H., Butler E. A.* — Anal. Chem., 1956, v. 28, p. 146.
122. *Butler E. A., Swift E. H., Peters E. H.* — Anal. Chem., 1958, v. 30, p. 1379.
123. *Espinosa Boissier A., Utrilla Sánchez M. P., Ruiz Amil A.* — Quim. anal. (pura y apl.), 1976, v. 30, p. 405.
124. *Вассерман И. М., Силантьева Н. И.* — ЖНХ, 1968, т. 13, с. 2008.
125. *Степин Б. Д., Горштейн Г. И., Блюм Т. З. и др.* Методы получения особо чистых неорганических веществ. Л., Химия, 1969. 408 с.
126. *Юм-Розери В.* Основы физического металловедения. М., Металлургиздат, 1964. 210 с.
127. *Спиро Н. С.* — Труды ВНИИгалургии, 1959, вып. 36, с. 281.
128. *Корнилов И. И.* — Изв. сект. физ.-хим. анализа, 1950, т. 20, с. 8, 294.
129. *Bates R. G., Guggenheim E. A.* — Pure Appl. Chem., 1960, v. 1, p. 163.
130. *Швабе К.* Основы измерения pH. Пер. с нем./Под ред. Л. С. Солодаря. М., ИЛ, 1962. 471 с.
131. *Бейтс Р.* Определение pH. Пер. с англ./Под ред. Б. П. Никольского и М. М. Шульца. 2-е изд. Л., Химия, 1972. 398 с.
132. *Красовский А. А., Поспелов Г. С.* Основы автоматики и технической кибернетики. М.—Л., Госэнергоиздат, 1962. 600 с.
133. *Красовский А. А., Бухов В. Н., Шендрик В. С.* Универсальные алгоритмы оптимального управления непрерывными процессами. М., Наука, 1977. 271 с.
134. Теория автоматического регулирования/Под ред. В. В. Солодовникова. Т. 1. М., Машгиз, 1967. 768 с.
135. *Смит Отто Дж.* Автоматическое регулирование. Пер. с англ./Под ред. Е. П. Попова. М., Физматгиз, 1962. 847 с.
136. *Честнат Г., Майер Р.* Проектирование и расчет следящих систем и систем регулирования. Пер. с англ./Под ред. А. В. Фатеева. Ч. 1. М.—Л., Госэнергоиздат, 1959. 487 с.
137. *Рязанов Ю. А.* Проектирование систем автоматического регулирования. 2-е изд. М., Машиностроение, 1968. 359 с.
138. Основы автоматизации химических производств/Под ред. П. А. Обновленского и А. Л. Гуревича. Л., Химия, 1975. 528 с.
139. *Вассерман И. М., Фомина Е. А.* — Хим. пром., 1963, № 8, с. 47.

140. *Вассерман И. М., Евдокимова М. И., Марамзин А. И. и др.* — Цветные металлы, 1964, т. 37, с. 25.
141. *Габриелова М. Г., Морозова М. А.* Производство неорганических ядохимикатов. М., Госхимиздат, 1964. 327 с.
142. *Рульнова А. З.* — Автореф. канд. дисс. М., МИСП, 1970.
143. *Пономарев В. Д.* Избранные труды. Т. 1. Химия и технология глинозема. Алма-Ата, Наука, 1973. 371 с.
144. Теория и технология глиноземного производства/Под ред. В. Д. Пономарева. Алма-Ата, Наука, 1969. 111 с.
145. *Краснопольский Е. Д.* — Автореф. канд. дисс. Л., ЛГИ, 1975.
146. *Ни Л. П., Романов Л. Г.* Физико-химия гидрощелочных способов производства глинозема. Алма-Ата, Наука, 1975. 351 с.
147. *Миронов В. Е., Павлов Л. Н., Еремин Н. И. и др.* — Цветные металлы, 1969, т. 42, с. 56.
148. *Мальцев Г. З., Малинин Г. В., Машовец В. П.* — Ж. структ. химии, 1965, т. 6, с. 378.
149. *Романов Л. Г., Ни Л. П.* Тезисы докладов конференции по щелочной гидрометаллургии. Алма-Ата, Наука, 1972. 182 с.
150. *Макаров Е. С.* Изоморфизм атомов в кристаллах. М., Атомиздат, 1973. 286 с.
151. *Глушкова В. Б., Щербакова Л. Г.* — ДАН СССР, 1971, т. 197, № 2, с. 377.
152. *Глушкова В. Б.* — Автореф. докт. дисс. Л., ИХС АН СССР, 1972.
153. *Келер Э. К.* — Вестн. АН СССР, 1970, № 7, с. 53.
154. *Филатова В. Н., Чернышев Г. П., Вальяно Г. Е. и др.* — Неорг. материалы, 1975, т. 11, № 8, с. 1427.
155. *Рутман Д. С., Торопов Ю. С., Галкин Ю. М. и др.* — ДАН СССР, 1971, т. 199, № 6, с. 1367.
156. *Полежаев Ю. М., Кортов В. С., Микшевич М. В. и др.* — Неорг. материалы, 1975, т. 11, № 3, с. 486.
157. *Кортов В. С., Саенко Г. П., Полежаев Ю. М. и др.* — Атомная энергия, 1974, т. 36, с. 370.
158. *Рутман Д. С., Торопов Ю. С., Плинер С. Ю. и др.* Тезисы докладов 2-го совещания по химии твердого тела. Ч. 1. Свердловск, 1978, с. 34.
159. *Чеботин Д. Н., Перфильев И. В.* Электрохимия твердых электролитов. М., Химия, 1978. 311 с.
160. *Гулида Б. Г., Афонина Г. Ф., Радина Л. В.* Методы получения и анализа ферритовых, сегнетопьезоэлектрических и конденсаторных материалов и сырья для них. Труды ИРЕА. М., 1975, с. 71; *Третьяков Ю. Д., Белов К. П., Гордеев И. В. и др.* Там же, с. 57.
161. *Livage I.* —J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 51, № 6, p. 349; —Compt. rend., 1965, v. 260, № 19, p. 5047; — Bull. Soc. Chim. France, 1968, № 4, p. 1307.
162. *Doi H.* — Bull. Soc. Franc. miner. crist., 1966, v. 89, № 2, p. 216.
163. *Зайцев Л. М.* — ЖНХ, 1964, т. 9, № 12, с. 2715; 1965, т. 10, № 7, с. 1581.
164. *Квок О. Дж., Робинс Р. Дж.* Термическое осаждение в водных растворах. Гидрометаллургия. Избранные доклады II Международного симпозиума по гидрометаллургии. Пер. с англ./Под ред. Б. И. Ласкорина. М., Металлургия, 1978. 463 с.
165. *Robins R. G.* — J. Inorg. Nucl. Chem., 1966, v. 28, p. 119.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Исаак Михайлович Вассерман

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ИЗ РАСТВОРОВ

Редактор Л. Н. Исаева
Техн. редактор Ф. Т. Черкасская
Корректор Г. А. Лебедева
Переплет художника В. Б. Мартусевича

ИБ № 730

Сдано в наб. 10.09.79. Подп. в печ. 10.01.80. М-27509. Формат бумаги 60×90 1/16. Бумага тип. № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 13,0. Уч.-изд. л. 14,18. Тираж 3600 экз. Зак. 1506. Цена 1 руб. Изд. № 611.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия», Ленинградское отделение. 191186, Ленинград, Д-186, Невский пр., 28.

Ленинградская типография № 6 Ленинградского производственного объединения «Техническая книга» Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 193144, Ленинград, С-144, ул. Моисеенко, 10.